

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

BERNARD AUDOUZE

Ingénieur-Chimiste I. C. T. I. C.

Licencié-ès-Sciences

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA RÉACTION A L'ÉTAT SOLIDE
ENTRE LA CHAUX ET L'ALUMINE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1958 devant la Commission d'Examen.

MM. REMY-GENNETÉ

Président

DAUPHIN

J. C. PARIAUD

} *Examineurs*

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR
LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR
BERNARD AUDOUZE

Ingénieur-Chimiste I. C. T. I. C.

Licencié-ès-Sciences

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA RÉACTION A L'ÉTAT SOLIDE
ENTRE LA CHAUX ET L'ALUMINE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1958 devant la Commission d'Examen.

MM. REMY-GENNETÉ

Président

DAUPHIN

J. C. PARIAUD

} *Examineurs*



FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE CLERMONT-FERRAND

Doyen.....M. DELANGE

Professeurs

MM. DUBOIS	Physique Générale
BLANC	Mécanique Rationnelle
JAFFRAY	Physique Générale
RAMBAUD	Chimie Générale
REMY-GENNETE	Chimie Industrielle
TRUFFAULT	Chimie Organique
HOVASSE	Zoologie et Biologie Animale
CHAZE	Botanique Pure et Appliquée
ROQUES	Géologie-Minéralogie
LAPADU-HARGUES	Minéralogie
LUTZ	Zoologie
SAMUEL	Mathématiques
RAOULT	Physique
CHAMPAGNAT	Botanique
DUPLESSIS-KERGOMARD	Chimie (P.C.B.)
TAGLANG	Physique
PARIAUD	Chimie Physique
M ^{me} HENNEQUIN	Mathématiques
M. AVAN	Physique



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546615_0008

— AVANT — PROPOS —

Ce travail a été effectué au LABORATOIRE de CHIMIE INDUSTRIELLE sous la direction de Monsieur le Professeur P. REMY-GENNETE.

Qu'il nous soit permis de lui exprimer ici notre profonde gratitude pour les conseils et les encouragements qu'il n'a cessé de nous prodiguer au cours des années pendant lesquelles il fut notre professeur puis notre directeur de thèse.

Nous prions Messieurs les Professeurs PARLAUD et DAUPHIN, Membres de la Commission d'examen, de trouver ici l'expression de nos remerciements pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de faire partie de notre jury.

Nous remercions également :

- Monsieur le Professeur ROQUES qui a bien voulu mettre à notre disposition le microphotomètre du Laboratoire de Géologie de la Faculté, ainsi que Monsieur THERON et Madame PANGAUD qui nous ont montré l'utilisation de cet appareil;
- Monsieur le Professeur MAURET qui, à plusieurs reprises, nous a donné des conseils et des témoignages d'intérêt pour notre travail;
- Madame VESSIERE qui a bien voulu se charger du développement microphotométrique de quelques-uns de nos diagrammes;
- Tous nos camarades pour leur entraide et leur complaisance.

Nous tenons également à adresser ici nos remerciements au CENTRE NATIONAL de la RECHERCHE SCIENTIFIQUE pour l'appui important qu'il nous a procuré en nous acceptant comme Candidat Ingénieur-Docteur.

— INTRODUCTION —
=====

Jusqu'au début de ce siècle, le dogme de l'inertivité des corps solides régnait encore sur la pensée des chimistes. Le vieil adage "Corpora non agunt nisi liquida" était encore respecté et l'on attribuait à Aristote l'honneur de l'avoir énoncé alors que ce dernier avait formulé sa pensée en écrivant : "τὰ υγρὰ πλεονεκτοῦν τοῖς στερεοῖς" c'est-à-dire "les substances fluides sont les plus réactives". Il s'agit là d'une formule beaucoup moins rigoureuse que l'expression latine qui fut adoptée comme un dogme par les chimistes. On connaissait cependant, depuis fort longtemps, des réactions mettant en jeu uniquement des corps solides. La plus classique est certainement la préparation de l'acier par cémentation.

Un autre trait caractéristique de cette croyance en l'inertie des solides est la vieille définition du catalyseur solide : matière "dont la présence favorise une réaction chimique sans participer elle-même à cette réaction". La persistance de cette pensée provenait de ce que les chimistes ne faisaient aucun rapprochement entre l'activité chimique des corps solides et celle manifestée par les autres états.

On peut naturellement objecter qu'une connaissance approfondie de la structure des solides n'a été rendue possible que beaucoup plus tard par les travaux de von LAUE (1912), BRAGG (1913) et LUNY (1916-1917), et que l'influence de la structure et des modifications cristallines des corps sur leurs propriétés physico-chimiques est une recherche difficile. Mais ces constatations ne sont pas suffisantes pour expliquer le manque d'intérêt des chimistes pour l'état solide.

Il y a longtemps que les métallographes avaient débrouillé le problème des réactions à l'état solide lorsque les chimistes s'y intéressèrent à leur tour et essayèrent d'appliquer les méthodes métallographiques aux corps non métalliques. C'est à MEDVALL (1910) que revient cet honneur. A sa suite, toute une série de chercheurs se sont appliqués à cette étude. Mais la nature même des corps réagissant rend les travaux extrêmement délicats et si une théorie de la décomposition des solides a été élaborée, il n'en est pas de même de la combinaison de plusieurs solides entre eux qui reste à l'état expérimental.

Parmi les réactions à l'état solide, il est une catégorie qui bénéficie d'une attention particulière: c'est celle qui concerne les combinaisons d'oxydes métalliques entre eux. De nombreux chimistes se sont penchés sur la formation des silicates, des ferrites, des ferrocristates, des ferroaluminates et des silicoaluminates à partir des oxydes solides. La préparation des aluminates a surtout fait l'objet de recherches à l'état fondu ou à l'état de solution. Des études sur la réaction à l'état solide entre l'alumine et la chaux ont cependant été faites depuis déjà quelques années, surtout par des auteurs allemands, belges et japonais, mais elles ne sont montées assez incomplètes car ces auteurs n'ont pas considéré les alliages d'oxydes dans toutes les concentrations correspondant à tous les aluminates signalés par la littérature chimique.

En effet, à l'heure actuelle, on connaît de nombreux composés formés par l'union de l'alumine et de la chaux, dont l'existence n'était même pas soupçonnée il y a quelques dizaines d'années. Ces composés ont un grand intérêt industriel: ils entrent, en effet, pour la plupart dans la constitution des ciments (ciments Portland, ciments aluminés, ciments de laitance), de

sont aussi des matières réfractaires intéressantes par leur extrême dureté. Certains d'entre eux, en outre, sont des produits intermédiaires permettant l'extraction de l'oxyde d'aluminium des minerais très siliceux pour la production d'alumine par un procédé développé par les nombreux brevets de J.C. SEAILLES, J. de VECCHIS et O. RAMUZ, et pouvant traiter aussi bien les bauxites que les argiles.

Ces quelques exemples montrent l'intérêt que présente l'étude du mécanisme de la réaction entre alumine et chaux à l'état solide. La vérification de l'existence de certains aluminates de calcium dans la littérature chimique a attiré aussi notre attention. En effet, les auteurs se montrent assez discrets sur certains de ces composés.

Il y a donc encore beaucoup à faire sur ce sujet. Notre but est d'y apporter notre modeste contribution.

L'exposé de nos travaux se divisera en quatre parties principales :

- I - L'étude chimique de la réaction.
- II - L'étude aux rayons X de la combinaison chaux-alumine.
- III - L'interprétation de nos résultats expérimentaux.
- IV - Conclusion.

PREMIERE PARTIE

ETUDE CHIMIQUE

Dans cette première partie, nous exposons l'état chimique de la réaction à l'état solide entre l'alumine et la chaux. Cette étude a pour but de déterminer la proportion des réactifs combinés sous forme d'aluminates. Elle repose tout sur les dosages des réactifs en présence, c'est-à-dire la chaux et l'alumine. La réaction se déroule, sous une pression en présence de chaux libre, d'alumine libre, et d'aluminates de calcium, c'est-à-dire de silice et d'alumine combinées. Ce sont ces quatre constituants qu'il est intéressant de connaître. Parmi les nombreuses méthodes proposées, il nous a semblé utile de choisir et d'expérimenter celles qui s'adaptent le mieux aux cas qui nous intéressent. Nous verrons que ce choix est assez délicat et que nous aurons essayé d'abandonner les dosages des constituants combinés qui présentait une grande imprécision et un intérêt assez minime par ailleurs.

Nous étudierons d'abord, au point de vue analytique, la chaux, l'alumine, puis les combinaisons des deux réactifs. Nous appliquerons ensuite les résultats de cette étude au cas de la réaction à l'état solide entre l'alumine et la chaux.

CHAPITRE I

- ETUDE ANALYTIQUE PRELIMINAIRE -

I - ETUDE ANALYTIQUE DE LA CHAUX LIBRE :

I°/ - Définition du terme "chaux libre" :

On trouve, dans la littérature, un grand nombre de méthodes pour doser "la chaux libre", dans différents mélanges: chaux, chaux magnésiennes, ciments, mortier, etc... Mais on ne trouve la définition du terme "chaux libre", dans aucune d'elles. Il nous a paru nécessaire de le définir avant tout car on ne cessera de l'employer dans toute la suite de cet exposé.

Le terme "chaux libre" désigne la chaux de l'échantillon considéré, non combinée à l'état de sels. La "chaux libre" se présente donc, soit sous forme de chaux vive (CaO) (échantillon sortant du four), soit sous forme de chaux hydratée (Ca(OH)_2) (mortiers), soit sous ces deux formes à la fois (échantillons ayant séjourné à l'air humide et s'étant partiellement hydratés). Des auteurs anglais (1) semblent faire une distinction entre "available lime", chaux disponible, et "free lime", chaux libre, sans définir exactement ce qu'ils entendent par ces termes.

Certaines méthodes de dosage nous donnent la quantité en "chaux libre" ($\text{CaO} + \text{Ca(OH)}_2$) de l'échantillon étudié, mais il en est beaucoup qui nous donnent, soit seulement la teneur en CaO ,

soit (et c'est le cas, le plus souvent), un résultat correspondant à la totalité de CaO et à une partie seulement de Ca(OH)_2 de l'échantillon. Pour cette raison, un dosage applicable à une chaux grasse peut ne pas l'être à un ciment, et inversement. C'est pour cette raison qu'il nous a paru intéressant de choisir parmi tous ceux que nous propose la littérature, un procédé s'appliquant à nos recherches : le dosage de l'oxyde de calcium libre mélangé à de l'alumine et à des aluminates de calcium, le tout ayant été chauffé à des températures variant de 900 à 1.600°C.

2°/ - Les différentes méthodes de dosage de la chaux libre :

On peut classer les méthodes proposées par la littérature en plusieurs groupes distincts :

- les méthodes chimiques
- les méthodes physiques.

Après leur énumération et l'exposé de leur principe, nous en étudierons quelques-unes en détail.

A/ - METHODES CHIMIQUES :

Elles se divisent en deux sortes :

- les méthodes en milieu aqueux
- les méthodes en milieu anhydre.

I)- Méthodes chimiques en milieu aqueux :

Elles présentent toutes le même inconvénient : risque

d'hydrolyse des sels de calcium d'acides faibles (carbonates, aluminates, silicates). Elles donnent donc souvent des résultats trop élevés pour la teneur en chaux libre.

a) - Méthode acidimétrique :

C'est le procédé le plus simple, celui qui vient à l'esprit lorsqu'on veut doser une base. Mais dans le cas de la chaux, il présente deux inconvénients primordiaux : le peu de solubilité de la chaux et l'hydrolyse du carbonate de calcium qui se trouve être présent pratiquement dans presque tous les échantillons contenant de la chaux vive ou de la chaux hydratée.

Cependant, cette méthode est indiquée dans CARON et RAQUET (2) ainsi que dans THOMASWELL (3). Nous l'avons expérimentée au laboratoire après l'avoir notablement modifiée, pour doser des chaux grasses très peu carbonatées.

On obtient, évidemment, la teneur en chaux libre ($\text{CaO} + \text{Ca(OH)}_2$).

b) - Méthode par extraction de la chaux libre à l'eau sucrée :

Ce mode de dosage dit "de LEUCO" est abondamment décrit avec quelques variantes dans la littérature (4), (5), (1). Il consiste en une extraction de la chaux libre de l'échantillon par de l'eau sucrée, à la température ordinaire, extraction favorisée par une agitation mécanique. Le saccharose réagit, en effet, sur la chaux pour donner un saccharate de calcium soluble si l'on opère à froid. (A chaud, il se formerait un saccharate tricalcique peu soluble). On filtre après atténuation et on titre la chaux contenue dans le filtrat, soit par une solution

d'acide chlorhydrique ou sulfurique en présence de phénol-
phtaléine (4), (5), soit par une solution de sulfochromique de
l'acide éthylène diamine tétraacétique (6). Nous avons obtenu
ce procédé au laboratoire dans le cas de chaux grasses. Le
pourcentage obtenu est celui de $\text{CaO} + \text{Ca}(\text{OH})_2$.

c) - Méthode par extraction de la chaux libre par une solu-
tion de nitrate d'ammonium et d'ammoniaque :

Son principe repose sur le déplacement d'une base va-
lente (NH_3) par une base fixe (CaO et $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Il se forme
du nitrate de calcium qui est soluble. Il est donc possible
dans la filtrat par précipitation à l'acide d'ammonium.
C'est la méthode officielle du Ministère de l'Agriculture de
Belgique pour le dosage de la chaux libre dans les chaux pour
soudage des tôles (6).

d) - Méthode par dosage de l'ammoniaque déplacé par la
chaux libre :

Mise au point par P. HENRI-CHENET et A. DUBOIS (7)
pour le dosage de HgO , elle peut être appliquée à CaO .

La chaux libre ($\text{CaO} + \text{Ca}(\text{OH})_2$) déplace l'ammoniac de
chlorure d'ammonium. On distille la base volatile qui est
tre soumise en retour par l'acide sulfurique et le soufre.

Si l'on a de la chaux libre en présence de chaux
liée (chaux hydraulique), on peut séparer les deux types
de la façon suivante : on verse la chaux dans un récipient
la chaux libre réagit par le soufre, puis on verse sur la
filtrat. On dose la chaux libre par la même méthode que
la chaux libre par précipitation à l'acide d'ammonium.

e) - Méthode iodométrique :

La méthode iodométrique (8) repose sur la réaction :



On traite l'échantillon à doser par un excès d'une solution titrée d'iodure-iodate. On ajoute de l'eau chaude, on agite 15 minutes. La chaux hydratée est solubilisée. On dose l'excès d'iode par le thiosulfate.

Cependant, si l'on a de la magnésie en présence, elle oxyde partiellement le thiosulfate en sulfate au pH où l'on opère. Il faut, dans ce cas, doser l'excès d'iode, non pas par le thiosulfate, mais par une solution titrée d'arsénite de sodium, en présence du borate de sodium comme tampon (9). L'hydroxyde de magnésium réagit très lentement avec l'iode et perturbe, de ce fait, assez peu les résultats, sauf si la quantité d'oxyde de magnésium est supérieure à 10 g. Le principal inconvénient vient de ce que la magnésie absorbe l'iode (réaction de SCHLAGDENHAUFFEN ou réaction dite "à l'hypohydrate de magnésium (IO),) d'où réaction plus lente avec l'arsénite et virage peu net.

2) - Méthodes chimiques en milieu anhydre :

Elles n'ont pas l'inconvénient de l'hydrolyse des sels; mais elles en présentent d'autres : elles sont plus longues et dans la plupart d'entre elles on dose la chaux vive et une partie seulement de la chaux hydratée lorsqu'on a affaire à un échantillon partiellement hydraté.

a) - Méthode de DUBAU (10) par extraction à l'alcool absolu :

Il y a formation d'alcoolate de calcium suivant la réaction :



On traite l'échantillon par de l'alcool absolu bouillant à reflux, additionné de 1 % d'acide nitrique. Ce procédé essayé par RAMUS (11) a été contrôlé sans succès.

b) - Méthode par extraction au glycérol :

Mis au point par LEROUX et FORTIN (12) ce mode de dosage consiste à dissoudre la chaux libre par le mélange glycérol-alcool contenant, en volume, une partie de glycérol pour cinq parties d'alcool absolu. On fait bouillir à reflux, on filtre, puis on titre la chaux dans le filtrat par une solution 0,2 N d'acétate d'ammonium dans l'alcool absolu, en présence de phénolphthaleïne. La réaction est la suivante :



Le titrage ne se fait pas en une seule fois mais en plusieurs : on ajoute une portion de solution d'acétate jusqu'à la décoloration de la phénolphthaleïne puis on fait bouillir 20 minutes. Il y a recoloration. On ajoute à nouveau une portion de la solution d'acétate et ainsi de suite jusqu'à ce que la coloration ne réapparaisse pas.

Le titrage de la solution 0,2 N d'acétate se fait de la même façon mais avec une chaux pure (chaux du commerce) préparée spécialement.

Cette méthode donne des résultats assez exacts, mais elle est très longue. Le virage est assez délicat à apprécier. Elle demande beaucoup de soins et les solutions d'ammoniac et d'ammonium doivent être titrées à nouveau avant chaque usage.

Certains auteurs (13), (14), proposent, pour augmenter la vitesse de dissolution de la chaux vive, d'ajouter du sulfate de baryum anhydre au mélange à doser.

RATHE (15) conseille de titrer la chaux dissoute dans le mélange glycérol-alcool, par de l'acide tartarique en solution alcoolique en présence de phénolphthaleïne, tandis que ASHKENASI (16) emploie une solution d'acide benzoïque.

En raison des inconvénients présentés (très longue durée, manque de netteté du virage, etc...), l'étude de ce dosage, entreprise au début de nos travaux a été abandonnée par la suite.

c) - Méthode par extraction au glycol :

La chaux est dissoute par le glycol éthylique avec formation de glycolate de calcium. Plusieurs modes opératoires sont décrits dans la littérature :

ROSDAM (17) attaque l'échantillon par une solution de glycol éthylique dans l'alcool méthylique absolu et titre, après filtration, par une solution chlorhydrique $N/10$ en présence de bleu de bromothymol.

VIGNAL et ANDRIEU (18) emploient un mélange de glycol éthylique et de saccharose (20 %) tandis que VAN MEERVEN et FORBICH (19) utilisent le glycol éthylique pur puis titrent le filtrat par une solution chlorhydrique $N/10$ en présence de phénolphthaleïne et d'un peu de naphthol.

Nous avons expérimenté ce procédé au laboratoire et nous l'exposerons plus en détail au chapitre suivant.

d) - Méthode par extraction au phénol :

KONARZENSKI et LUKASZEWICZ (20) ont décrit un dosage dans lequel la chaux libre est dissoute dans une solution de phénol dans l'alcool absolu après transformation en phénate de calcium.

Après filtration, on dose le filtrat par une solution chlorhydrique N/2 en présence d'hélianthine. Nous étudierons plus loin les résultats et les conditions d'exécution.

e) - Méthode au chlorure mercurique :

Décrite par TANANAEFF et KULBERG (21) puis reprise par MARSCHNER (22), c'est l'action de la chaux vive sur le chlorure mercurique :



Puis on fait réagir sur l'oxyde de mercure formé, une solution d'iodure de potassium dans l'alcool absolu :



On peut concentrer ces trois réactions en une seule :

$$\text{CaO} + \text{HgCl}_2 + 4 \text{KI} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CaCl}_2 + 2 \text{KOH} + \text{K}_2 \left[\text{HgI}_4 \right] \quad (\text{IV})$$

Il suffit de filtrer et de titrer la potasse formée par une solution d'acide chlorhydrique en présence d'hélianthine.

MARSCHNER insiste sur le fait qu'il faut opérer en milieu rigoureusement anhydre : le chlorure mercurique réagit sur la chaux en milieu alcool absolu, l'iodure de potassium est en solution dans l'alcool anhydre. C'est seulement après filtration que l'on dilue le filtrat. Or, pour écrire la réaction (II) on fait intervenir une molécule d'eau. D'où provient-elle ?

Cette méthode a été essayée au laboratoire avec des produits rigoureusement anhydres : il n'y a pas eu trace de réaction entre CaO et HgCl_2 dans l'alcool absolu même au bout d'un temps assez long et à chaud. Par contre, si l'on ajoute quelques gouttes d'eau il y a aussitôt réaction et brunissement de la solution. Devant ce résultat négatif nous n'avons pas continué nos essais.

f) - Méthode par extraction à l'acétylacétate d'éthyle :

Ce procédé, dit de FRANCKE, a été décrit par FRES-SLER, BRUNAUER et KANTRO (23). Il comporte une attaque de l'échantillon à doser par un ester de l'acide acétylacétique en solution dans l'alcool isobutylique. La chaux libre (vive et hydratée) est solubilisée et passe dans le filtrat. Ce dernier, additionné de méthanol est titré par une solution d'acide chlorhydrique en présence de bleu de bromophénol, ou par précipitation du calcium par l'oxalate d'ammonium.

B/ - METHODES PHYSIQUES :

1) - Méthode aux Rayons X :

C'est le processus classique d'analyse par mesure de l'intensité des raies du spectre de diffraction de la poudre aux Rayons X . Cette mesure est effectuée à l'aide d'un compteur GEIGER-MULLER .

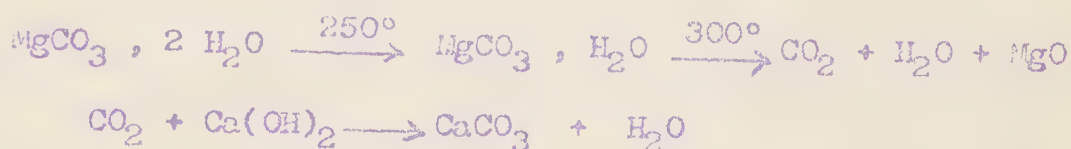
CLARK et SPRAGUE (24) l'ont expérimentée pour le dosage d'une chaux dolomitique et ont comparé les résultats qu'elle donne avec ceux obtenus par d'autres procédés. Ils en ont conclu qu'elle indique seulement un ordre de grandeur (à 10 % près) mais qu'elle peut présenter quelque intérêt pour comparer entre eux d'une façon rapide des échantillons dont la teneur en chaux varie dans de assez larges proportions.

2) - Méthode thermogravimétrique par décomposition :

Décrit par plusieurs auteurs (24), (25), (26) avec quelques variantes dans la technique opératoire, ce dosage mesure la perte de poids due au départ de l'eau d'hydratation de la chaux éteinte, à température connue. Il faut donc procéder à une hydratation préalable de l'échantillon considéré.

CLARK et SPRAGUE (24) ont appliqué ce procédé à l'étude de chaux dolomitiques hydratées. Il leur a permis de déterminer avec une précision acceptable les teneurs en chaux et magnésium hydratées de leurs échantillons. Dans le cas où les intérêts, la difficulté résidait dans le fait que les intervalles de température de décomposition de la magnésie et de la chaux hydratées chevauchent l'un sur l'autre en atmosphère normale ($Mg(OH)_2$ intervalle de 325° à $415^\circ C$, $Ca(OH)_2$ de 400° à $600^\circ C$). Pour aplanir ces difficultés, les auteurs chauffent les

échantillons à doser dans un courant d'air exempt de gaz carbonique et de vapeur d'eau. Ils affirment alors que la magnésie est complètement déshydratée au bout d'une heure de chauffage à 250°C et la chaux au bout d'une heure à 300°C. Ils opèrent à l'aide d'une thermobalance et signalent que les erreurs principales sont dues à ce que la magnésie retient l'eau non combinée et à ce que le carbonate de magnésium hydraté contenu par l'échantillon en plus ou moins grande quantité, perd son eau d'hydratation puis son gaz carbonique qui est alors fixé par la chaux présente :



BIFFER (25) a appliqué cette méthode à l'analyse de silicates de calcium hydratés. Il opérait aussi avec une thermobalance. Dans ce cas, la difficulté résidait dans la déshydratation simultanée de la chaux et des silicates de calcium hydratés. Mais l'analyse était tout de même possible car la déshydratation des silicates se fait très lentement sur un large intervalle de température (375 à 650°C) alors que la chaux se décompose rapidement aux alentours de 58°C. L'auteur dosait de la même manière le carbonate de calcium par un chauffage à 900-1000°C. Les résultats sont plus ou moins précis suivant les concentrations.

ESEBWEIN (26) applique le même principe mais d'une façon très différente. Il chauffe dans un appareil spécial qu'il décrit, à une température de 600°C environ, un échantillon sec du produit à doser. La chaux hydratée est décomposée. L'eau de décomposition est condensée puis pesée après séparation au chalumeau de la partie correspondante de l'appareil. On en déduit

la teneur en chaux libre de l'échantillon. Ce dosage n'est pas applicable à des mélanges contenant des sels hydratés tels que silicates ou aluminates.

Nous n'avons pas expérimenté ces procédés au laboratoire car ils demandent un appareil assez spécial et ne présentent pas une très grande précision.

3) - Méthode thermogravimétrique par hydratation :

L'idée directrice est la détermination de l'augmentation de poids d'un échantillon contenant de la chaux vive lors de l'hydratation de cette dernière. De cette augmentation, on déduit le pourcentage en chaux vive de l'échantillon.

Quelques essais industriels de dosage par ce processus ont déjà été tentés (27), (28). Mais les auteurs se sont heurtés aux difficultés d'élimination de l'eau en excès : élimination trop longue à l'étuve entraînant une carbonatation de l'échantillon, élimination compliquée par combinaison avec du carbure de calcium, amenant de fortes imprécisions dans la détermination du poids d'eau combinée.

Nous avons étudié cette méthode au laboratoire après l'avoir mise au point. Nous donnerons le mode opératoire et la comparerons avec d'autres dans le chapitre suivant. Il peut rendre de grands services pour le contrôle des chaux grasses dans l'industrie (29).

3°/ Etude particulière de quelques cas particuliers :

de se carbonater, la chaux vive s'hydrate et que c'est seulement la chaux hydratée qui se carbonate.

Il est d'ailleurs curieux de remarquer la difficulté que l'on éprouve à dissoudre dans n'importe quel solvant, une chaux préalablement hydratée. Il semble que ce phénomène soit dû à une pellicule plus ou moins épaisse de carbonate de calcium extrêmement peu soluble qui recouvre chacun des grains de chaux hydratée.

Pour la pesée des prises d'essai, il est essentiel de prendre de grandes précautions pour éviter hydratation et carbonatation : opérer rapidement, ne pas laisser le flacon débouché trop longtemps.

Il est très difficile de préparer plusieurs échantillons identiques entre eux et de les conserver surtout lorsqu'il s'agit de chaux hydratée. C'est là que réside la principale difficulté de comparaison des dosages ; pour bien faire, le prélèvement de toutes les prises d'essais successives devrait être effectué en même temps, sur une même chaux.

2.) - Dosage par acidimétrie directe :

On peut doser avec assez de précision la chaux libre en présence de carbonate de calcium par un acide, en présence d'un indicateur coloré, à condition de faire couler l'acide lentement, c'est-à-dire goutte à goutte, et en agitant le ballon de titration.

Nous avons opéré avec de l'acide chlorhydrique $N/2$ en présence de phénolphthaléine.

Mode opératoire :

La chaux n'étant pas très soluble dans l'eau, il faut se mettre dans les meilleures conditions de solubilité, c'est-à-dire avec un excès d'eau assez important. Comme solubilité de la chaux, on peut citer :

pour CaO : 0,122 g pour 100 cc d'eau
pour Ca(OH)_2 : 0,137 g pour 100 cc d'eau.

Les prises d'essai sont de 0,25 g environ pour 300 cc d'eau. On pèse donc exactement un poids voisin de 0,25 g de l'échantillon à doser et on le place dans un ballon de 500 cc à fond plat. On y verse environ 300 cc d'eau distillée bouillie (pour éliminer le gaz carbonique dissous dans l'eau distillée), on le munit d'un bouchon et on l'agite 5 minutes environ avec un agitateur à secousses. La chaux est presque complètement dissoute. On lave le bouchon avec une pissette. On met dans la solution quelques gouttes de méthylphthaléine et l'on verse la solution acide titrée goutte à goutte en agitant constamment, jusqu'à décoloration (lème lecture notée). On replace le ballon sur l'agitateur pendant environ une minute. La liqueur rosit à nouveau. On ajoute encore de la solution acide jusqu'à décoloration (lème lecture notée). On replace à nouveau l'essai sur l'agitateur, et ainsi de suite jusqu'à ce que la décoloration soit stable.

La durée totale du dosage est de 15 à 20 minutes.

Pour une chaux vive presque pure, il est repiqué assez précis. Voici, parmi les nombreux essais effectués, l'exemple de deux échantillons différents de chaux du commerce :

Premier échantillon :

- prise d'essai : 0,2421 g
- 1er virage : 12,6 cc de NCl 1/2
- 2ème virage : 13,9 cc (la solution reste incolore)
- pourcentage trouvé en chaux vive : 10,21 %

Deuxième échantillon :

- prise d'essai : 0,4531 g
- 1er virage : 17,05 cc de NCl 1/2
- 2ème virage : 17,40
- 3ème virage : 17,50 (la solution reste incolore)
- Teneur trouvée en chaux vive : 98,3 %

Pour une chaux hydratée préparée à partir de chaux du commerce à la thermobalance par évaporation rapide de l'eau en excès, le dosage est plus long et moins précis. En effet, quoique la solubilité de la chaux hydratée dans l'eau soit plus grande que celle de la chaux vive (0,137 g au lieu de 0,128 g pour 100 cc d'eau), la dissolution est plus lente, probablement à cause de la pellicule de carbonate recouvrant le grain de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Il faut donc agiter plus longtemps (environ 20 à 30 minutes) avant le titrage et ce dernier est plus long. En outre, le point final est moins net, d'où imprécision. Voici, par ces essais, deux exemples relatifs à une chaux hydratée :

Premier échantillon :

- prise d'essai : 0,3771 g
- agitation : 30 minutes
- 1er virage : 13,25 cc de NCl 1/2
- 2ème virage : 13,40 cc

- 3ème virage : 12,45 cc de HCl 1N
 - 4ème virage : 12,50 cc -
- Teneur trouvée en Ca(OH)_2 : 15,7 %

Douzième détermination :

- prise d'échant : 0,2691 g
- agitation : 15 minutes
- 1er virage : 12,6 cc de HCl N/2
- 2ème virage : 12,45 cc -
- 3ème virage : 12,85 cc -
- 4ème virage : 13,25 cc -
- 5ème virage : 13,60 cc -
- 6ème virage : 13,75 cc -
- 7ème virage : 13,90 cc -

Teneur trouvée en Ca(OH)_2 : 14,7 %

Il se pose aussi un autre problème dans l'industrie, c'est le cas de la chaux surchauffée. Nous avons appliqué la méthode par conductimétrie au dosage de sursuifs préparés au laboratoire. Nous avons "surchauffé" jusqu'à 1.500° une chaux préparée à partir de craie par calcination à 1.000°. Avant surchauffe, elle titrait 15,7 % de chaux vive. Après surchauffe, nous l'avons dosée par conductimétrie. Voici le résultat :

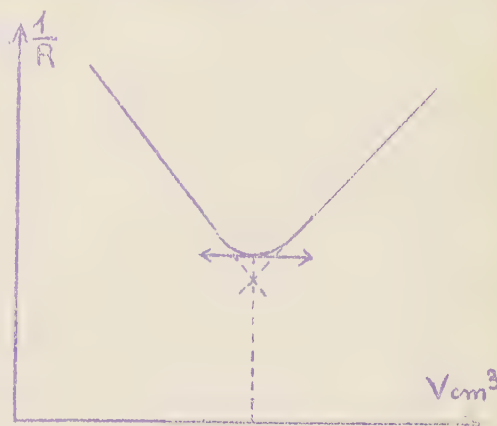
- prise d'échant : 0,253 g
- agitation : 30 minutes
- 1er virage : 15,10 cc de HCl N/2
- 2ème virage : 15,50 -
- 3ème virage : 15,90 -
- 4ème virage : 16,15 -
- 5ème virage : 16,40 -
- 6ème virage : 16,50 -

- 7ème virage : 16,55 cc de HCl N/2
- 8ème virage : 16,60 -
- Teneur en CaO : 98,0 %

D'après ces résultats, on voit que la dissolution de la chaux surcuite est beaucoup plus longue que celle de la chaux vive cuite normalement. De plus, le virage est moins net, donc le résultat moins précis. Il est à remarquer aussi que, d'après ce dosage, la chaux surcuite serait excellente; or, au point de vue industriel elle est sans valeur. On n'obtient donc ainsi aucun renseignement sur la qualité d'une chaux industrielle (Voir page 51).

Le point de virage de l'indicateur coloré (phénol-phtaléine) n'étant pas très visible, nous avons cherché à trouver le point d'équivalence d'une autre façon. Nous avons essayé de suivre le dosage par mesure de la conductivité du milieu. La méthode s'est avérée bonne, aussi précise qu'avec un indicateur coloré et beaucoup plus rapide. La courbe des variations de la conductivité est représentée par la figure I. Le point d'équivalence est au minimum de la courbe.

Les mesures de conductivité ont été faites à l'aide d'un pont de KOHLRAUSCH à électrodes de platine platiné immergées dans un bécher de 1000 cc contenant environ 900 cc d'eau distillée dans laquelle ont été versés 0,30 g environ de l'échantillon à doser pesés exactement. Une burette graduée permet de verser la solution titrée d'acide chlorhydrique N/2 ou N/10 suivant les cas.



On commence les mesures après une agitation de 20 à 30 minutes à l'agitateur magnétique. Il faut maintenir l'agitation pendant le dosage. La mesure de la conductivité est faite après chaque addition de 0,5 cc de solution avide titrée. La précision des mesures est de 1 % environ.

Le dosage direct de la chaux libre par acidimétrie présente donc un intérêt très variable suivant les cas. En effet, il ne signifie pas grand chose pour un industriel qui veut connaître la qualité de sa chaux; par contre, il a une grande valeur pour un opérateur qui veut connaître simplement la quantité de chaux libre d'un échantillon cuit à haute température. C'est précisément la chose importante pour la suite de nos travaux. Cette méthode de dosage nous a aussi été utile, comme nous l'avons dit, à titre de comparaison avec les autres procédés.

3) - Dosage à l'eau sucrée :

Nous avons employé au laboratoire le mode opératoire donné par l'Association Française de Normalisation (4) qui est le suivant :

On pèse exactement un poids voisin de 1 g de l'échantillon, on l'introduit dans une fiole jaugée de 100 cc. On remplit la fiole avec une solution à 10 % de sucre, on bouche et on agite fortement pendant 15 minutes à l'agitateur mécanique à secousses. Puis on filtre sur filtre à plis. On prélève 40 cc du filtrat et on dose par une solution chlorhydrique $N/2$ en présence de phénolphthaléine. On en déduit le pourcentage en chaux vive.

Des auteurs anglais (1) dosent le filtrat, non par une solution d'acide chlorhydrique mais par une solution normale de sel disodique de l'acide éthylène diamine tétracétique,

en présence de noir Eriochrome T comme indicateur. Les auteurs expliquent le motif de ce titrage assez compliqué en disant que les valeurs obtenues par le titrage acidimétrique sont trop faibles pour le dosage de ce qu'ils appellent "la chaux disponible" sans définir ce mot comme nous l'avons déjà remarqué page 7. Ils citent les chiffres suivants :

Produits	Chaux disponible %	
	Méthode au E.D.T.A.	Méthode acidimétrique
Chaux 1	75,4	69,6
Chaux 2	92,5	87,0
Chaux 3	98,2	87,8

Or, le principal reproche que l'on fait à la méthode à l'eau sucrée et aux méthodes aqueuses en général, est qu'elles donnent des résultats trop élevés. Ceci est dû à l'hydrolyse des sels de calcium d'acides faibles présents dans les chaux impures. D'autre part, les chiffres obtenus varient avec la durée d'agitation. Pour une chaux vive cuite à 1000-1100°C il faut une agitation de 15 à 20 minutes pour avoir des résultats acceptables. Voici quelques chiffres pour un même échantillon :

Dosage à l'eau sucrée (agitation 20 minutes) : 97 % de chaux vive

Dosage à l'eau sucrée (agitation 10 minutes) : 95 %

Pour une chaux hydratée, l'agitation doit être poussée plus longtemps car la chaux hydratée se dissout plus difficilement, même dans l'eau sucrée. Il faut 30 à 40 minutes d'agitation. Un échantillon dosé par acidimétrie donne 93 % de Ca(OH)_2

tandis que la méthode au sucre nous donne seulement 93 % au bout de 25 minutes d'agitation. Si l'on augmente ce temps (40 minutes) on arrive à des teneurs égales. Pour chaque essai la difficulté réside donc dans la détermination de la durée de l'agitation.

Pour une chaux surcuite la différence est encore plus nette et il faut agiter plus de 45 minutes. Une chaux surcuite titrant 92 % de chaux vive par acidimétrie, accuse seulement 92 % par la méthode au sucre, au bout de 50 minutes d'agitation. Ceci prouve encore la mauvaise réactivité de la chaux surcuite.

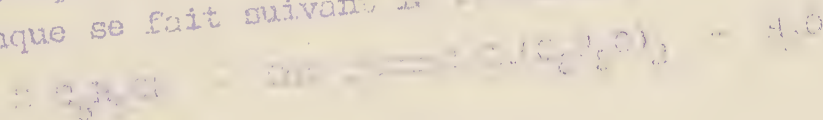
Nous n'avons pas poussé plus avant nos essais sur la méthode à l'eau sucrée, car les résultats qu'elle permet d'obtenir ne sont pas d'une grande précision. Ceci est dû à la nature même du dosage et au facteur durée de l'attaque. Cette durée est très difficile à fixer pour chaque type d'échantillon.

4/ - Dosage par la méthode au nitrate :

Cette méthode est celle que nous avons étudiée de manière approfondie car parmi toutes celles qui opèrent en milieu anhydre, elle présente de sérieux avantages : facilité d'exécution, rapidité, précision assez excellente, du moins acceptable.

a) - Principe :

La substance dans laquelle on veut doser la chaux libre est attaquée par un mélange de nitrate d'argent et d'alcool absolu. L'attaque se fait suivant la réaction :



Comme on opère en milieu anhydre, seule, la chaux libre est attaquée, les sels de calcium tels que les carbonates, aluminates ou silicates n'étant pas hydrolysés.

L'attaque terminée, on filtre et dose la chaux dans le filtrat par alcalimétrie.

b) Mode opératoire :

L'attaque se fait dans un ballon de 500 cc pyrex, à fond plat et à rodage normalisé, surmonté d'un réfrigérant ascendant communiquant avec l'atmosphère par un absorbeur à CO_2 et H_2O (tube rempli de soude en pastilles et de chaux sodée). On chauffe sur un réchaud électrique (130 volts) sous-volté à 60 volts, pour obtenir une ébullition douce et régulière.

Lorsque l'attaque est terminée, on filtre sur verre fritté N° 3 . On lave quatre ou cinq fois avec de l'alcool à 80 %. Le filtrat est ensuite transvasé dans une fiole jaugée de un litre. La fiole à vide de filtration est lavée d'abord à l'alcool à 80 % puis 3 ou 4 fois à l'eau distillée bouillie. On ajuste à un litre exactement.

On prélève alors 500 cc de la solution à l'aide d'un ballon jaugé; on verse dans un ballon de un litre à fond plat; on rince la fiole 4 ou 5 fois à l'eau distillée bouillie. On ajoute 20 cc d'une solution titrée d'acide chlorhydrique $\text{N}/2$ puis 7 à 8 gouttes d'hélianthine et l'on titre en retour par de la soude $\text{N}/2$. On peut faire un dosage de contrôle sur les 500 cc restants.

Le virage est très net et se fait à la goutte près.

Certains auteurs recommandent d'opérer de façon

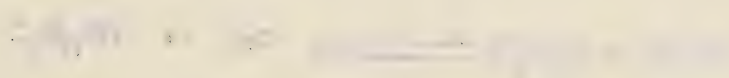
1/ - Variation de la conductivité en fonction de la température

On mesure la conductivité en fonction de la température. On observe que la conductivité augmente avec la température. Cette augmentation est due à l'augmentation de la mobilité des ions en solution.

Tableau 1 : Variation de la conductivité en fonction de la température

Température (°C)	Conductivité (S/cm)	Température (°C)	Conductivité (S/cm)	Température (°C)	Conductivité (S/cm)
20	0,15	40	0,25	60	0,40
30	0,20	50	0,35	70	0,55
40	0,28	60	0,48	80	0,75
50	0,38	70	0,60	90	0,95
60	0,50	80	0,75	100	1,10

Il est observé que la conductivité augmente avec la température. Cette augmentation est due à l'augmentation de la mobilité des ions en solution.



Il se forme un sel, le phénolate de sodium, qui est plus soluble que le phénol.



On observe que la conductivité augmente avec la température.

différente : après filtration sur verre fritté et lavage à l'alcool de la fiole d'attaque et du filtre, on munit la fiole à vide d'un réfrigérant descendant et on distille l'alcool. On arrête la distillation lorsqu'une goutte huileuse de phénol apparaît dans le réfrigérant. On ajoute alors 400 cc d'eau distillée, quelques gouttes d'hélianthine, puis on titre directement par HCl N/20.

Or, il est apparu que lors de la distillation de l'alcool, il se produit un brunissement de la solution phénol-alcool. Ce brunissement est ensuite gênant pour apprécier le virage de l'hélianthine. De plus, des dosages comparés ont montré que, étant donné la précision, la présence d'alcool ne perturbait en aucune façon les résultats. Il paraît donc inutile de distiller l'alcool.

D'autre part, les auteurs font un tableau relatif à la solution à doser par HCl N/20. Or, il est toujours mieux possible d'évaluer du poids au gramme (plusieurs grammes), que le titrage en retour de l'acide chlorhydrique en excès par la soude N/20.

c) - Etude de l'attaque :

La réaction d'attaque de la chaux libre par le phénol est un équilibre. Pour que la réaction soit complète, il faut déplacer cet équilibre vers la formation de phénate. Il y a deux façons de le faire :

- en mettant un excès de phénol,
- en enlevant l'eau formée au cours de la réaction.

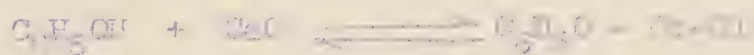
I/ - Variation de la quantité de phénol :

La quantité de phénol nécessaire pour atteindre complètement 0,5 g de calcium para (chlorure anhydride) est de 25 cc, que l'on dissout dans 50 cc d'alcool absolu. Si la quantité de phénol est moindre, le dosage est compliqué et donne des résultats incohérents.

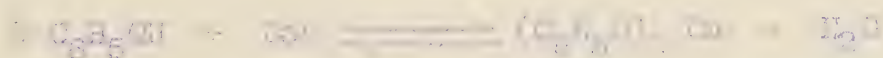
Voici quelques chiffres illustrant ce fait :

Quantités de phénol	Quantités d'alcool absolu	Temps de chauffe	Quant. de CaO doser	Temps de chauffe
20 cc	20 cc	4 h 30	0,5236 g	53,63 (0,3238 g)
20	40	4 h 25	0,5502	51,5 (0,3001)
20	20	4 h 15	0,4720	55,8 (0,3980)
20	35	4 h 35	0,4234	60,4 (0,3804)
20	30	5 h 05	0,2468	66,5 (0,3816)

Il semble que l'incohérence de ces résultats soit due à la formation d'un phénate basique de calcium insoluble, ou tout au moins peu soluble dans le mélange phénol-alcool, suivant le processus :



Il se formerait donc du phénate basique suivant ce schéma et du phénate neutre suivant la réaction :



ce dernier étant soluble dans le mélange phénol-alcool.

Ces deux réactions ont lieu simultanément et dans des proportions probablement différentes pour chaque essai.

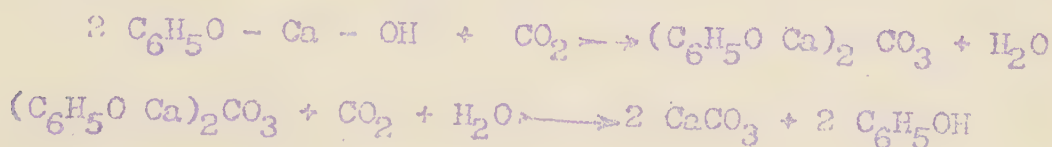
Les résidus d'attaque de la chaux pure avec défaut de phénol ont été isolés. Ils se présentent sous la forme d'une poudre blanche amorphe. Le phénol a été mis en évidence sur cette poudre par la réaction de LIEBERMANN.

La poudre, laissée à l'air, fixe rapidement le gaz carbonique. Puis la fixation de ce gaz ralentit et cesse. L'augmentation de poids du produit est de 12,8 %. Des dosages de calcium effectués alors, donnent une moyenne de 23,7 % et des dosages de gaz carbonique 15,5 %. Le produit abandonné de nouveau à l'air a fini par se décomposer avec formation de cristaux de phénol. De plus, il est instable à la chaleur et brûle en laissant un résidu blanchâtre.

Il semblerait donc que la réaction chaux + phénol, avec défaut de phénol, donne lieu à la formation de phénate de calcium basique de formule $C_6H_5O - Ca - OH$ et que ce phénate est attaqué par le gaz carbonique de l'air de deux façons, successivement :

- d'abord avec formation d'un carbonate de phénate basique contenant alors 24,56 % de calcium et 13,49 % de gaz carbonique,

- puis avec décomposition :



Pour que le dosage de la chaux libre soit possible, il faut donc mettre un grand excès de phénol : 50 cc dans 50 cc d'alcool absolu pour 0,25 g de CaO pure environ.

Voici quelques chiffres :

Quant. de phénol	Quant. d'alco. absolu	Temps de chauffe	Quant. de CaO à dis- ser	Pourcent. de CaO trouvée
50 cc	50	4 heures	0,2520 g	98,96 (0,2553g)
50	30	5 "	0,2164	99,6 (0,2156)
50	40	5 "	0,2295	99,2 (0,2276)

Le phénate neutre alors formé au cours de la réaction et dissous dans le mélange réactionnel, a été séparé après évaporation de l'alcool et solubilisation du phénol dans l'éther anhydre ou le chloroforme. Le phénate insoluble dans ces liquides, précipite sous forme de petites aiguilles. Il est stable à l'air et des dosages de calcium effectués ont donné 17,9 % de calcium (pourcentage théorique de $(C_6H_5O)_2Ca$: 17,71 %). Il est instable à la chaleur et brûle en laissant un résidu blanchâtre.

Nous avons étudié ces phénates de calcium aux Rayons X (l'appareil sera décrit plus loin dans la deuxième partie). Voici les distances réticulaires calculées sur les diagrammes des spectres de diffraction de ces produits.

Nous y avons joint celles du phénol.

(Voir tableau page 100)

$C_6H_5O-Ca-OH$		$(C_6H_5O_2Ca)_2CO_3$		$(C_6H_5O)_2Ca$		C_6H_5OH	
d Å	I relat.	d Å	I relat.	d Å	I relat.	d Å	I relat.
13,12	mF	13,21	F	9,10	F	9,16	mF
9,06	F	6,67	fff	5,36	F	7,72	ff
5,43	mF	4,43	F	5,13	f	5,84	ff
5,15	ff	3,65	f	4,90	f	5,05	F
4,90	f	3,08	fff	4,55	f	4,76	F
4,20	F	2,83	f	4,23	F	4,44	F
3,57	mF	2,63	f	3,76	f	4,23	mF
3,37	f	2,10	ff	3,62	f	3,90	F
3,29	F	1,93	fff	3,42	f	3,86	f
3,06	mF	1,84	f	3,40	mF	3,62	F
2,99	f	1,80	ff	2,98	F	3,56	F
2,76	F	1,50	fff	2,92	fff	3,40	f
2,59	ff	1,36	ff	2,85	fff	3,21	mF
2,39	fff			2,76	mF	3,23	f
2,30	ff			2,68	mF	3,03	fff
2,10	f			2,58	mF	2,94	f
2,06	fff			2,44	f	2,73	F
1,82	ff			2,38	f	2,60	fff
1,65	ff			2,30	ff	2,49	mF
1,36	fff			2,25	fff	2,39	fff
1,32	fff			2,19	fff	2,11	fff
1,29	fff			2,14	fff	2,06	fff
				2,11	fff	1,94	fff
				2,06	fff	1,84	fff
				2,02	fff	1,85	fff
				1,96	ff	1,32	fff
				1,85	fff		
				1,80	f		
				1,68	fff		
				1,60	fff		
				1,61	fff		
				1,38	fff		
				1,32	fff		

Nota : Intensités relatives :

fff : extrêmement faible
ff : très faible
f : faible

mF : moyennement forte
F : forte.

On ne trouve dans aucun de ces diagrammes les raies de diffraction de la chaux vive, de la chaux hydratée et du carbonate de calcium.

Les trois phénates ont des spectres X bien distincts donc ce sont des produits différents et l'étude des pourcentages de calcium et de gaz carbonique fixé, nous semble confirmer les formules que nous leur avons attribuées.

Nous avons continué nos essais de variation de la quantité de phénol en l'augmentant progressivement et nous avons obtenu les résultats suivants (les chiffres donnés sont la moyenne de plusieurs essais) :

Quantités de phénol	Pourcentages de CaO trouvés
30 cc	98,0 %
40 cc	98,1
50 cc	98,3
70 cc	98,2
90 cc	98,3

L'étude des variations de la quantité de phénol nous amène à conclure :

A partir de 50 cc de phénol, les résultats obtenus sont à peu près constants. On peut schématiser l'attaque d'une chaux vive au phénol par une courbe présentant les pourcentages de chaux attaquée, donc dosée, en fonction de

la quantité de phénol. On voit alors apparaître trois zones (figure 2)

- la zone d'incohérence des résultats si l'on opère avec moins de 25 cc de phénol.
- la zone de réaction incomplète si l'on opère avec moins de 50 cc de phénol.
- enfin la zone de réaction complète si l'on opère avec 50 cc de phénol ou plus.

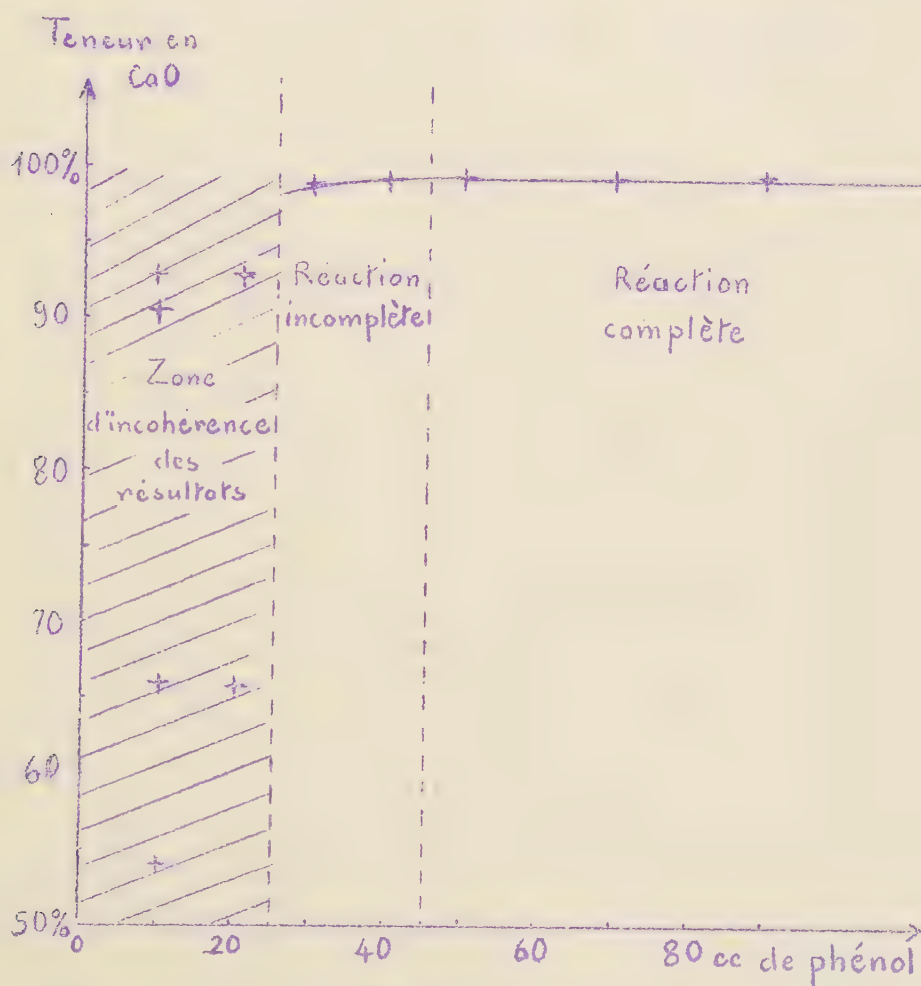


Fig. 2.

2/ - Etude l'attaque d'une chaux hydratée :

Ayant été amené à doser par la méthode au phénol une chaux industrielle préparée depuis longtemps, nous nous sommes aperçu que les résultats obtenus ne correspondaient pas avec ceux des autres procédés. Ce fait était dû à ce que cette chaux s'était partiellement hydratée.

L'expérience montrant que la pratique actuelle du dosage ne donne que partiellement la chaux hydratée, nous nous sommes proposé d'essayer de la modifier pour doser totalement la chaux hydratée en même temps que la chaux vive.

Rappelons que la réaction :



est un équilibre et qu'il se forme une quantité d'eau double de celle que l'on peut observer dans la réaction avec la chaux vive.

Pour rendre la réaction totale dans le sens de la formation de phénate, nous avons envisagé les 3 sortes d'essais suivants :

- prolongation de la durée de l'attaque,
- augmentation de la quantité de phénol,
- élimination de l'eau formée.

Essais de durée :

La détermination de la teneur en chaux libre, sous forme de chaux vive, demande un temps assez long (4 à 5 heures); par la méthode au phénol. Mais lorsqu'on se propose de doser, de la même façon, la chaux hydratée dans une chaux impure, le temps nécessaire est beaucoup plus long et n'est pas précisé dans la littérature.

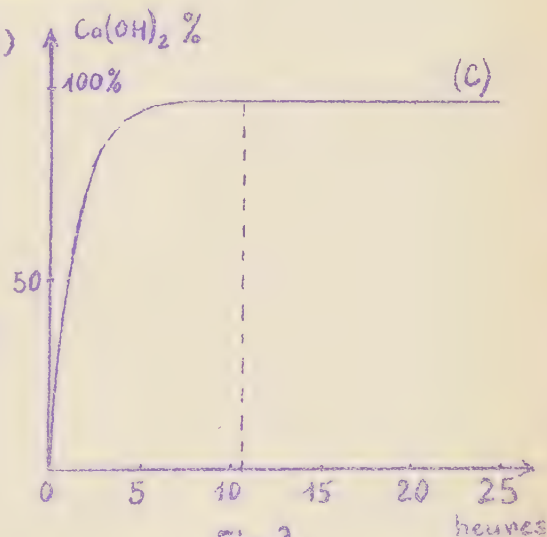
Nous avons étudié le dosage de la chaux hydratée en fonction du temps dans les conditions suivantes :

- 50 cc de phénol dissous dans 50 cc d'alcool absolu,
- environ 0,25 g de chaux hydratée et légèrement carbonatée (des titrages directs par acidimétrie donnent un pourcentage de 96,1 % en $\text{Ca}(\text{OH})_2$).

Voici les résultats de cette étude :

Temps	Pourcentages en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ trouvés
30 minutes	58,6 %
2 heures	79,8
5 "	92,4
7 "	94,4
9 h 15	95,3
12 h 20	96,9
14 h	96,0
24 h	96,3

On peut tracer la courbe (C) (fig.3) en portant en abscisses les temps et en ordonnées les pourcentages de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Cette courbe a l'allure des courbes obtenues pour toutes les réactions équilibrées. On voit que le pourcentage de chaux trouvé est constant à partir de 12 heures de chauffe environ. La réaction semble donc complète au bout de ce temps là.

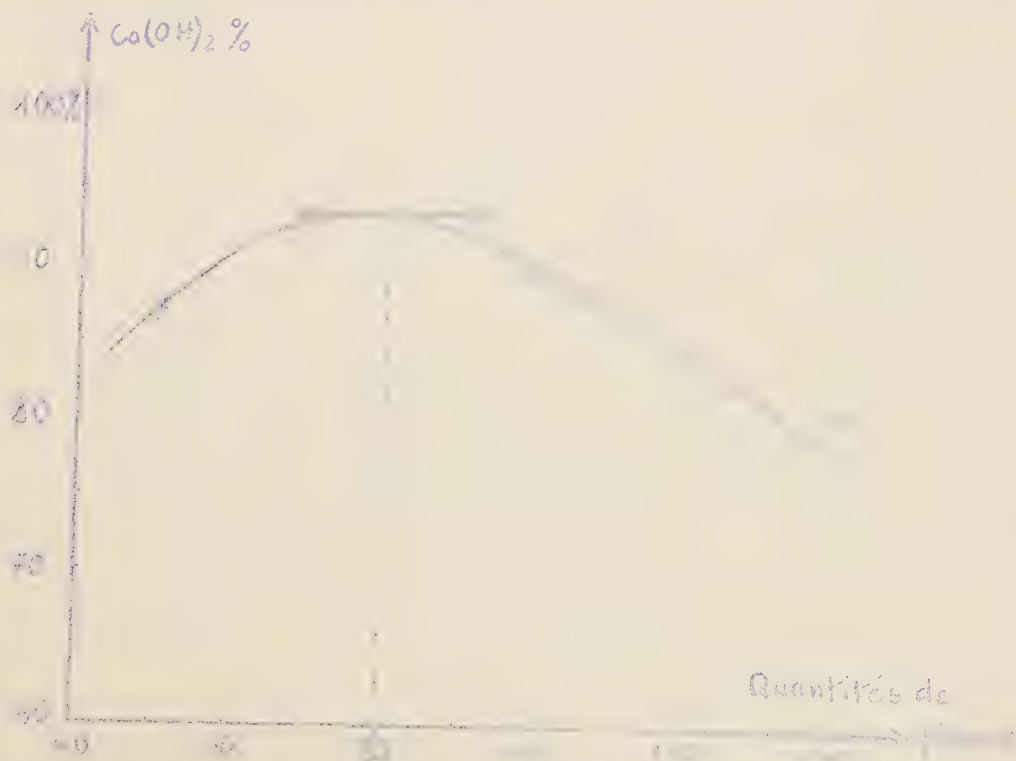


Essais de variation de la quantité de phénol :

Comme pour la chaux vive, nous avons fait varier la quantité du réactif. Voici les résultats obtenus (pour 0,25 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et 5 heures de chauffe)

Quantités de phénol	Pourcentage de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ attaquée
50 cc	18,2
70	20,2
80	20,4
100	19,2
120	17,7
140	15,8

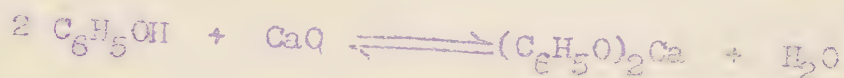
On voit que le pourcentage de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ attaqué est maximum pour 80 cc de phénol environ.



La courbe obtenue semble indiquer que, pour des quantités de phénol supérieures à 80 cc, il y a des réactions secondaires de décomposition du phénate de calcium. La quantité de phénol à employer pour doser une chaux hydratée semble donc être de 80 cc pour 0,25 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

3) - Essais de déshydratation :

L'attaque de la chaux vive par le phénol se fait suivant le schéma :



Celle de la chaux hydratée produit une quantité d'eau double :



Nous avons pensé que, si l'on pouvait éliminer l'eau au fur et à mesure de sa formation, la réaction serait plus rapide et plus complète. Nous avons essayé plusieurs déshydratants; aucun ne nous a donné satisfaction. Le déshydratant utilisé doit être neutre, insoluble dans le milieu, non hydrolysable et ne doit pas réagir avec les corps en présence. Le sulfate de sodium a été essayé, placé directement dans le mélange réactionnel, le sulfate de calcium a été utilisé dans un SOXHLET (l'eau formée, entraînée par l'éthanol absolu était éliminée dans la cartouche du SOXHLET). Ils ont été tous les deux extrêmement gênants à la filtration qui était très pénible et ceci, malgré la cartouche de DIBOND, il s'ensuivait une carbonatation assez importante ne permettant pas de conclure sur les résultats.

4) - Etude du dosage d'une chaux surcuite au phénol :

Ayant été amené à doser la chaux libre dans des surcuits industriels et les résultats obtenus étant assez incohérents, nous nous sommes demandé si la méthode au phénol permettait de doser une chaux surcuite. Ceci est d'ailleurs très important pour nous car nos échantillons pour l'étude de la réaction à l'état solide entre la chaux et l'alumine seront chauffés à des températures allant de 900° à 1600°C.

Nous avons donc préparé de la chaux du marbre dans un creuset de platine, à température normale de cuisson (1000°C). Nous l'avons dosée au phénol, résultat obtenu 92,8% de chaux libre. Puis nous l'avons "surcuite" au four RECHER, à 1600°C environ, dans un creuset de platine. Nous avons déterminé ensuite la teneur de l'échantillon, au phénol, résultats obtenus : 60 % - 64 %. Ce simple essai nous montre que la méthode au phénol, telle qu'elle est décrite dans la littérature, ne permet pas de doser une chaux surcuite : l'attaque est incomplète, et plusieurs essais répétés donnent des résultats différents.

d) - Conclusion :

A la lumière de ces quelques dosages effectués sur différents échantillons de chaux, il est facile de conclure sur l'efficacité de la méthode au phénol. Assez longue, mais précise pour des échantillons de chaux vive, cuits à des températures normales (autour de 1000°), cette méthode devient très longue pour des chaux hydratées et très peu précise pour des chaux surcuites.

5) - Dosage par la méthode au glycol :

Nous avons choisi parmi les modes opératoires décrits dans la littérature, celui proposé par MAE HANSEN et M. JACOBSEN (18), en réduisant toutefois la prise d'essai à 0,25 g environ.

a) - Mode opératoire :

On pèse exactement un poids voisin de 0,25 g de l'échantillon à doser. On ajoute 50 cc de glycol éthylique pur distillé. On maintient pendant 30 minutes environ à 70°C avec agitation magnétique. On filtre, lave le résidu à l'alcool éthylique à 95°. Le filtrat est transvasé dans une fiole jaugée de 1 litre. On rince quantitativement le vase qui le contenait, puis on ajoute 40 cc d'une solution ultra-diluite d'acide chlorhydrique N/2 dans la fiole jaugée et on ajuste à un litre exactement. On en prélève 500 cc exactement et l'on titre l'acide en excès par de la soude N/2. On a ainsi le pourcentage en chaux libre de l'échantillon. Ce titrage est un peu différent de celui qu'employaient les auteurs qui faisaient un simple titrage par l'acide. Le virage est plus net par la méthode en retour.

b) - Etude du titrage :

Les auteurs sont assez indécis sur l'indicateur à employer; on a proposé le bleu de bromothymol (17), la phénolphtaléine et l' α -naphtolphtaléine (18).

Nous avons fait des essais comparés avec l'hélianthine, la phénolphtaléine et le bleu de bromothymol. Les écarts entre les résultats obtenus par des titrages à l'hélianthine et la phtaléine, sont variables mais en général

assez importants. Nous avons constaté le phénomène suivant : si la filtration après attaque est longue et difficile, l'écart entre les résultats des titrages à l'hélianthine et à la phthaléine est considérable. Si la filtration est rapide, l'écart diminue mais reste tout de même assez fort. Le résultat obtenu en présence de bleu de bromothymol se place en général entre les deux autres, mais il se rapproche du plus faible si la filtration a été pénible. Voici quelques chiffres illustrant ces faits :

Premier essai : filtration rapide

Titrage à l'hélianthine : 96,3 %	} moyenne 95,2 %
Titrage à la phénolphthaléine : 94,1 %	
Titrage au bleu de bromothymol : 95,2 %	

Deuxième essai : filtration lente :

Titrage à l'hélianthine : 97,3 %	} moyenne 95,2 %
Titrage à la phénolphthaléine : 93,1 %	
Titrage au bleu de bromothymol : 93,5 %	

Un dosage au phénol de l'échantillon faisant l'objet de ces trois essais, nous donnait 96,5 % de chaux libre (CaO). Le pourcentage obtenu en faisant les moyennes des titrages à l'hélianthine et à la phénolphthaléine est à peu près constant et égale à 95,2 %. Le bleu de bromothymol, si la filtration est rapide, nous donne un résultat très voisin de cette moyenne. C'est ce résultat que nous prendrons par la suite pour comparer les procédés entre eux.

Il faut donc, pour avoir un bon résultat, que la filtration soit rapide. Nous avons essayé les plaques de verre fritté N° 4 et N° 3. Le glycol étant très visqueux, la filtration est lente. Nous avons adopté alors la filtration sur

papier filtre posé sur la plaque perforée d'un BÉCHER, sous vide. Elle nous a donné entière satisfaction.

La méthode VIGNAL et ANDRIEUX (18) préconisant l'attaque de l'échantillon par une solution de saccharose dans le glycol éthylique, a été essayée aussi. Elle donne des résultats analogues à ceux de la précédente.

c) - Essais d'application à la chaux hydratée :

Nous avons tenté d'appliquer la méthode au glycol éthylique au dosage de la chaux hydratée. La quantité de glycol employée pour le dosage de la chaux vive, soit 50 cc pour 0,25 g, s'est avérée trop faible. Il a fallu l'augmenter ainsi que le temps de chauffe qui a été porté à deux heures. Voici quelques chiffres obtenus avec un échantillon titrant 35,3 % en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (acidimétrie) :

Quantités de glycol	Pourcentages en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ trouvés
50 cc	77,0%
60	77,9
70	81,6

Pour des quantités de glycol supérieures à 70 cc on se trouve devant une impossibilité totale de filtration car la solution devient très visqueuse, d'un jaune laiteux. Le filtre se colmate petit à petit et lorsque 75 cc ont passé à travers ce dernier, il est complètement obstrué et la filtration cesse. En outre, plus on augmente le volume à filtrer

plus on augmente le temps de filtration et plus les résultats sont imprécis. Le dosage de la chaux hydratée par le glycol ne nous paraît donc pas digne d'être retenu.

6) - Méthode thermogravimétrique par hydratation :

a) - Principe de la méthode :

Eteindre lentement un poids connu de chaux avec un excès d'eau; il y a formation de Ca(OH)_2 . Eliminer l'excès d'eau dans des conditions telles que le poids constant obtenu corresponde exactement à Ca(OH)_2 ; par suite, la quantité d'eau fixée est la différence entre le poids final et le poids initial prélevé. De la réaction :



on déduit la teneur en chaux vive de l'échantillon étudié.

A vrai dire, nous avons trouvé deux antériorités dans la littérature (27), (28) :

- La chaux vive était hydratée dans une capsule par un excès d'eau distillée. Cet excès était ensuite chassé par chauffage à l'étuve à 200-250°C ou éliminé au moyen de carbure de calcium. On calculait ensuite le poids de chaux anhydre contenu dans l'échantillon à partir du poids d'eau absorbée. Mais, ainsi conduit, ce dosage ne peut être exact car, pour le réaliser, il y a des précautions à prendre dont les auteurs n'ont pas tenu compte :

1/ Si l'on élimine l'eau par chauffage, la température choisie ne doit pas être trop élevée pour que la chaux hydratée reste stable (Rappelons que la tension de dissociation de la chaux hydratée est de 1 atmosphère à 450°C). Pratiquement, on ne doit pas dépasser 150-200°C.

2/ A cette température de 150-200°C, l'hydroxyde de calcium se carbonate plus ou moins rapidement selon les conditions dans lesquelles s'effectue l'évaporation de l'eau en excès; ainsi le séchage à l'étuve ne peut être envisagé (durée de l'opération trop longue dans des conditions favorables à la carbonatation); le séchage sous vide serait indiqué pour prévenir la carbonatation mais sa durée le rend prohibitif.

Par contre, si la deshydratation est menée rapidement (1 heure maximum) par séchage infrarouge avec pesée continue à la thermobalance, la carbonatation est très faible et pratiquement négligeable.

On obtient une courbe qui a l'allure de la figure 5.

En ordonnées, on porte les poids; en abscisses, les temps en minutes. Le poids P_I est celui de l'échantillon; après hydratation le point figuratif est quelque part en A; la lampe infrarouge produisant son effet, le point figuratif descend le long de A B et se fixe pendant 10 à 15 minutes sensiblement en B

dont l'ordonnée est P_2 , puis se relève très lentement en suivant B C ; il y a fixation faible et lente du gaz carbonique atmosphérique. Le point B peut être atteint en un temps qui varie, suivant le poids P_I choisi et la quantité d'eau ajoutée, entre 30 et 60 minutes. Même si l'on admet que la vitesse de carbonatation est la même pendant et après

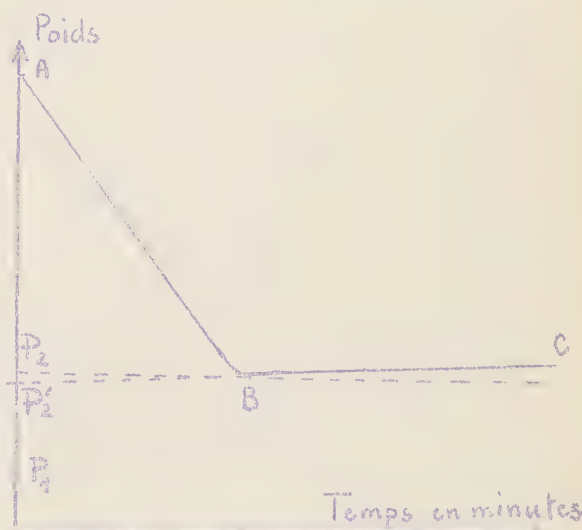


Fig. 5

le séchage de la chaux hydratée, l'erreur qui en résulte est d'environ 0,5 %. Au lieu de prendre l'ordonnée de B, P_2 et de faire la différence $P_2 - P_I$, il est plus exact, pour faire le calcul de l'eau d'hydratation, de prendre la différence $P_2' - P_I$, P_2' étant obtenu en prolongeant C B jusqu'à son intersection avec l'axe des ordonnées. Mais la carbonatation pendant le parcours A B est probablement très faible car le départ rapide des molécules d'eau ne facilite pas l'approche des molécules de gaz carbonique.

Le calcul est facile :

$$\text{CaO pour 100} = \frac{56 (P_2 - P_I) 100}{P_2 - P_I}$$

b) - Technique opératoire :

Nous utilisons une thermobalance très simple à pesée automatique, le chauffage étant réalisé par une lampe infra-rouge (*). La chaux finement moulue au préalable, est placée dans un petit cristalliseur taré qu'on introduit sur le plateau de la thermobalance. P_I étant ainsi déterminé, on retire le cristalliseur et on ajoute goutte à goutte (avec une burette par exemple), une quantité d'eau bien supérieure à celle requise pour éteindre la chaux. Cette opération doit être exécutée avec soin à cause du foisonnement de la chaux. Lorsque la réaction est terminée, on place à nouveau le cristalliseur sur le plateau de la balance, on ferme celle-ci et on applique à la lampe infra-rouge la tension nécessaire pour obtenir la température de 150-200°C (entre 100 et 110 volts) avec un secteur de 130 Volts. Rapidement l'eau s'en va; de temps en

(*) - Humidimètre GALLIA. BIAUGAUD Constructeur, PARIS.
Thermobalance imaginée par P. MAURET.

temps on libère le plateau de la balance et on suit la diminution de poids. Quand il est constant, la mesure est terminée.

Nous avons obtenu, avec cette méthode, de bons résultats pour des chaux normale ment cuites (chaux industrielles en particulier). Voici quelques chiffres :

Echantill.	Méthode au phénol	Méthode thermogravimétrique
I	26,3 %	26,2 %
2	46,6	46,3
3	60,6	60,8
4	51,6	51,9
5	54,4	54,1
6	59,2	59,6

c) Application à une chaux surcuite :

Nous avons essayé de doser par cette méthode une chaux surcuite (voir préparation de cette chaux page 40). Les résultats obtenus sont assez incohérents. Nous avons tenté de recommencer plusieurs fois l'opération hydratation sur le même essai, mais alors la carbonatation de l'échantillon devient importante et l'on ne peut plus conclure. Deux hydratations successives sont un maximum qu'il ne faut pas dépasser, comme nous le montre cet essai :

- Chaux du marbre surcuite :

Chaux du marbre surcuite :

- Premier essai :

1ère hydratation	69 %	en CaO
2ème hydratation	92,2 %	"

- Deuxième essai :

1ère hydratation	79 %	"
2ème hydratation	94,8 %	"
3ème hydratation	97 %	"

- Troisième essai :

1ère hydratation	58,5 %	"
2ème hydratation	91 %	"
3ème hydratation	95,5 %	"
4ème hydratation	99,5 %	"
5ème hydratation	100 %	"

Ces chiffres montrent bien la faible réactivité de la chaux surcuite avec l'eau. On s'en rend très bien compte d'ailleurs lorsque, en effectuant le dosage, on verse goutte à goutte l'eau sur la chaux. Pour une chaux normalement cuite il faut prendre de grandes précautions pour éviter les projections dues à l'effervescence produite par l'ébullition de l'eau (grande quantité de chaleur dégagée). Pour une chaux surcuite on ne constate qu'un très faible dégagement de chaleur et aucun foisonnement.

d) Conclusion :

Cette méthode de dosage, d'une assez grande précision (1 % environ) pour des chaux normalement cuites, devient sans

intérêt pour des chaux surcuites. Evidemment, elle ne permet pas de doser la chaux hydratée. Ses plus grands avantages sont sa simplicité et sa rapidité et elle peut rendre de grands services au chauffournier en lui permettant de suivre la fabrication facilement et rapidement.

4°/ - COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS PAR LES DIFFERENTS DOSAGES ETUDIES :

Pour pouvoir effectuer notre choix parmi les dosages étudiés, nous avons comparé entre eux les résultats qu'ils donnent pour les différentes sortes de chaux.

I) - Chaux normalement cuite :

On peut dire que pour une chaux normale, à peu près pure, les différents procédés cités dans la littérature donnent des résultats très voisins, surtout ceux qui opèrent en milieu anhydre. Les dosages en milieu aqueux donnent des résultats assez proches des précédents, quoique en général plus élevés; mais leur précision est beaucoup moins grande.

Pour des chaux impures contenant alumine, silice, aluminates, silicates ou carbonates, leur précision diminue beaucoup.

Voir page suivante quelques-uns des résultats obtenus :

Méthodes en milieux anhydres					Méthodes aqueuses	
	Phénol	Glycol	Glycol + sucre	Thermogra- vinétrie	Eau sucrée	Acidimétrie directe
Chaux I	99,6 %	99,1 %	100,0 %	99,5 %	98 %	99 %
Chaux II	96,3	95,4	96,0	95,3	97	97
Chaux III	60,6	58,9	59,1	60,8	59	61
Chaux IV	54,4	53,4	53,9	54,1	53	54

2) - Chaux hydratée :

Les essais au phénol se sont montrés longs, délicats, assez peu précis.

Les essais au glycol ont été faits : ils ont dû être abandonnés devant les difficultés de filtration.

Voici, parmi les échantillons de chaux étudiés, un exemple caractéristique :

- au phénol (plus de II heures de chauffe) : 96 % - 97 % -
96 % - 95 % .

- par acidimétrie : 96 % - 97 % - 96 % .

- par thermogravimétrie : 90 % - 92 % - 93 % .

3) - Chaux surcuite :

Les chiffres suivants montrent l'incohérence des résultats pour les méthodes appliquées au dosage des surcuits :

	Phénol	Thermograv.	Eau sucrée	Acidimétrie
Chaux du marbre surcuite	60 - 64 %	69 - 70 - 52 %	91 - 92 %	99 - 98 %
Surcuit industriel	24 - 45 - 36 %	39 - 36 - 37 %	74 - 75 %	76 - 77 %

On peut voir ici le défaut principal des procédés en milieu aqueux pour le dosage d'une chaux (chaux industrielle en particulier) : ils renseignent sur la teneur en chaux libre de l'échantillon mais pas du tout sur sa qualité. En effet, d'après les résultats ci-dessus, donnés par les méthodes aqueuses, les deux échantillons semblent excellents. Or, ils sont impropres à la vente car ils s'hydratent très difficilement et incomplètement. C'est d'ailleurs ce manque de réactivité de la chaux surcuite (propriété due à l'état physique) qui explique la carence des autres techniques.

Il paraît intéressant de compléter la notion de chaux libre par la notion de chaux facilement hydratable. C'est cette chaux qui réagit dans les dosages au phénol et thermogravimétrie. La chaux du marbre contient de 65 à 70 % de chaux facilement hydratable pour 92 % environ de chaux libre, tandis que le surcuit industriel contient de 35 à 40 % de chaux facilement hydratable pour 75 % de chaux libre. Cette distinction est

certainement intéressante pour déterminer, dans l'industrie, la qualité d'une chaux, quoique le dosage de la chaux facilement hydratable soit très peu précis.

5°/ - CONCLUSION :

Parmi les nombreuses méthodes de dosage de la chaux libre décrites dans la littérature, les plus précises sont celles qui opèrent en milieu anhydre ou par thermogravimétrie. Mais elles sont valables seulement pour des chaux cuites normalement et sortant du four. Sinon elles deviennent imprécises pour les chaux partiellement hydratées et même sans grande valeur dans le cas des surcuits pour lesquels il faut compléter la notion de chaux libre par celle de chaux facilement hydratable.

Nous avons résumé dans le tableau de la page suivante les possibilités d'applications des divers modes opératoires étudiés, ainsi que leurs qualités et inconvénients.

Dans la suite de notre travail, nous sommes amené à doser la chaux libre dans des échantillons dont la cuisson aura été faite à des températures variant de 200° à 1600°C et il nous faut choisir une méthode.

La thermogravimétrie par hydratation n'est pas applicable car les aluminates de calcium se combinent à l'eau pour donner des hydrates et la présence d'alumine libre perturbe le dosage.

Le procédé au phénol employé d'ailleurs par RAJUZ (II) nous semble le meilleur au point de vue précision. Il est simple

Chaux à doser contient	Acidimétrie	Méthode à l'eau sucrée	Méthode au phénol	Méthode au glycol	Thermo gravimétrie	
CaO seule	moyenne	faible	bonne	bonne	bonne	Précision
	très rapide	rapide	très lente	lente	rapide	Rapidité
	très simple	simple	délicate	délicate	simple	Simplicité
CaO + Ca(OH) ₂	moyenne	faible				Précision
	rapide	rapide				Rapidité
	très simple	simple				Simplicité
Ca(OH) ₂ seule	faible	faible				Précision
	rapide	rapide				Rapidité
	très simple	simple				Simplicité
CaO surcuite	moyenne	Ces trois méthodes donnent une valeur approximative de la chaux facilement hydratée.				Précision
	rapide					Rapidité
	très simple					Simplicité

et relativement rapide (la méthode au glycol présentant souvent une filtration difficile avec des chaux impures). Il ne convient pas aux chaux surcuites, car il nous renseigne non plus sur la teneur en chaux libre mais seulement sur la teneur en chaux facilement hydratée. Pour les échantillons chauffés à

haute température, nous choisirons une autre méthode; la seule acceptable dans ce cas est la méthode acidimétrique. Nous l'emploierons sous sa forme conductimétrique plus exacte.

Est-il permis de déterminer un seuil de température au-dessus de laquelle la chaux est sureuite ? Les essais répétés du dosage de la chaux libre au phénol sur des échantillons préparés à des températures de plus en plus hautes, nous ont permis de déterminer que cette technique est valable seulement jusqu'à 1100°C. Au-dessus de cette température, nous devons employer la méthode acidimétrique. Cependant il faut remarquer que ce seuil n'est pas absolu car la sureuite est un phénomène progressif. Pour les dosages des différents échantillons nous opérerons comme suit :

Echantillons préparés

- à 900°C , méthode au phénol, attaque 5 heures à 70°C
- à 950°C , méthode au phénol, attaque 5 heures 30 à 70°C
- à 1000°C, méthode au phénol, attaque 6 heures à 70°C
- à 1100°C et au-dessus, méthode acidimétrique.

Remarque :

Cette étude analytique de la chaux libre peut paraître longue, peu utile et disproportionnée par rapport aux chapitres suivants. Mais il faut bien remarquer qu'il existe, pour doser la chaux libre 14 procédés différents alors que l'on en trouve seulement 2 pour l'alumine libre. Nous ne nous sommes pas étendu non plus sur les essais de dosage des oxydes combinés car ils n'ont abouti à aucun résultat et ne sont pas d'un grand intérêt comme nous le verrons par la suite. En outre, malgré son apparente simplicité, le dosage de la chaux libre est très délicat car chaque type d'échantillons pose un problème particulier. Les impuretés et les différents états de la chaux ont, en effet, une très grande importance (Ceci explique le grand nombre des techniques de dosage). Enfin il nous a paru utile d'essayer de classer les méthodes et d'apporter quelques éclaircissements sur leur principe et leur utilisation.

11 - ETUDE ANALYTIQUE DE L'ALUMINE LIBRE

Dans la préparation de nos échantillons de mélanges chaux-alumine, nous employons de l'alumine hydratée pure PROLABO. Au cours du chauffage du mélange cet hydroxyde d'aluminium perd son eau et se transforme en une des variétés d'alumine anhydre signalées par la littérature (nous les décrirons plus loin dans la deuxième partie de notre mémoire). Après chauffage, nous avons donc à doser l'alumine anhydre Al_2O_3 libre.

Après avoir donné les résultats de l'analyse de la matière première, nous indiquerons, parmi les méthodes d'analyse de l'alumine libre, celle que nous avons retenue pour la suite de nos recherches.

1°/ - L'alumine hydratée pure PROLABO :

Nous avons dosé dans l'alumine PROLABO : l'humidité, la perte au feu, l'alumine anhydre.

a) Humidité :

L'humidité a été dosée à l'aide de l'Humidimètre GALLIA : 2 à 10 g d'alumine PROLABO ont été placés sur le plateau de l'humidimètre, et leur poids noté. Puis ils ont été chauffés à l'aide de la lampe à infra-rouges à 120° jusqu'à constance de poids. Plusieurs essais ont donné des résultats identiques qui nous ont permis de conclure à la présence de 4 % d'humidité.

b) Perte au feu :

Environ 5 g d'alumine hydratée, pesés exactement

dans un creuset de platine sont chauffés au MEEGER à moufle (1000°) jusqu'à constance de poids. Après une nouvelle pesée on note 36,9 % de perte. La quantité d'eau combinée est donc de 36,9 % - 4 % = 32,9 % .

c) Dosage de Al_2O_3 :

L'alumine hydratée est dissoute dans un volume d'acide chlorhydrique, le plus petit possible, puis reprecipitée par l'ammoniaque suivant la méthode classique du dosage de l'aluminium. Le précipité filtré, lavé, séché, est calciné au MEEGER à moufle jusqu'à poids constant. La pesée nous donne 63 % d'alumine anhydre Al_2O_3 .

Une solution de l'alumine hydratée PROLABO rosit légèrement une solution de sulfocyanure de potassium. Elle renferme donc des traces de fer.

En résumé, le dosage de l'alumine hydratée pure PROLABO nous donne les résultats suivants :

Humidité.....	4 %
Eau combinée.....	32,9
Al_2O_3	63
Impuretés.....	traces

TOTAL : ... 99,9 %

Dans la préparation des mélanges chaux-alumine nous tiendrons compte de ces 4 % d'humidité contenue par l'hydroxyde.

2°/ - Dosage de l'alumine libre :

2°/ -- Dosage de l'alumine libre :

L'alumine chauffée à des températures élevées devient chimiquement inerte. Elle est alors très difficilement et très lentement soluble dans les acides même concentrés. C'est cette propriété qui permet de séparer l'alumine non combinée.

La méthode la plus simple consiste donc à attaquer le produit à analyser par de l'acide chlorhydrique plus ou moins dilué. Aluminates et chaux se dissolvent laissant insoluble l'alumine libre qui lavée, séchée, calcinée, est ainsi déterminée. Mais l'inertie de l'oxyde d'aluminium n'est jamais totale et dépend de la température mais aussi de la durée de chauffe. L'alumine n'est donc jamais complètement insoluble dans l'acide. RAMUL (II) cite des chiffres pour des aluminates chauffés à 900° et 1000°C pendant des temps différents. Pour éviter l'inconvénient de la solubilisation, il met au point une attaque procédant en deux temps : d'abord attaque basique des aluminates de calcium, puis attaque acide. Nous avons comparé cette méthode de dosage avec un procédé plus simple d'attaque acide seule, pour des mélanges d'aluminium et de chaux dans les proportions correspondant à l'aluminate monocalcique, et nous avons obtenu des résultats à peu près identiques :

Température de cuisson (durée 3h)	Méthode en 2 temps	Méthode en 1 seul temps (attaque acide)
900°C	59 %	59 %
950	56	56
1000	54	55
1100	47	45
1200	43	43
1300	13,5	13,3
1400	1,4	2,3
1500	3,0	1,9

Ces résultats sont la moyenne de plusieurs essais. Nous n'avons pas employé pour ce dosage par simple dissolution dans l'acide, un mode opératoire fixe pour toutes les températures. Nous avons procédé comme suit : environ 0,5 g de mélange d'oxydes sont posés exactement, puis placés dans un bécier de 250 cc avec 30 cc d'acide chlorhydrique 2/1. L'attaque est faite à froid pendant une quinzaine d'heures environ. Puis on filtre l'échantillon 900°, sans chauffage; l'échantillon 950° est porté à 70°C environ puis filtré; l'échantillon 1000° est porté à l'ébullition, l'échantillon 1100° chauffé 1 minute à l'ébullition, 1200° 2 minutes, 1300° 3 minutes, 1400° 4 minutes, 1500° 5 minutes.

Plusieurs essais faits sur un même échantillon sont sensiblement reproductibles. L'attaque en 2 temps de RAUZ ne nous a pas donné une précision meilleure. Aucune des deux méthodes n'est d'ailleurs très exacte et l'erreur peut être évaluée à 3 % environ. Elles ne sont donc pas très bonnes mais il n'en existe pas de meilleures pour le dosage de l'alumine libre.

C'est donc la simple dissolution des aluminates et de la chaux dans une solution d'acide chlorhydrique 2/1 que nous emploierons par la suite.

III - ESSAIS DE DOSAGE DES OXYDES COMBINES :

RAJUZ (II) dans son étude sur l'aluminate monocalcique, dosait les oxydes combinés de la façon suivante : après détermination de l'alumine libre, il précipitait dans le filtrat l'aluminium en solution, à l'aide de l'hydroxy-8-quinoléine. Il filtrait, séchait, pesait et obtenait ainsi le pourcentage en alumine combinée. La chaux totale était dosée ensuite dans le filtrat par la méthode classique à l'oxalate de calcium. Nous avons essayé ce procédé sur de nombreux échantillons : il ne nous a pas donné de bons résultats. En effet, la précipitation de l'alumine par l'hydroxy-8-quinoléine est assez délicate et la solubilité du précipité dépend du PH du milieu. La présence de calcium est assez gênante.

De plus, la précipitation et le dosage de l'oxalate de calcium sont fortement perturbés par la présence dans la solution d'hydroxy-8-quinoléine en excès. Les différents résultats obtenus pour des essais identiques ne sont pas constants, et nous avons abandonné la méthode.

Nous avons essayé de doser l'alumine et la chaux combinées, par polarographie, d'abord avec étalonnage externe, ensuite avec étalonnage interne. Nous n'avons pas obtenu de résultats cohérents. Les vagues de Al^{+++} , Ca^{++} et H^+ , très proches les unes des autres, interfèrent et faussent les résultats. Quelques méthodes sont signalées dans la littérature mais seulement pour des cas assez particuliers (dosage de Al dans des alliages (30), dosage de Ca dans les eaux (31)). Malgré nos essais répétés nous n'avons pu mettre au point ce dosage.

En poursuivant nos recherches sur la réaction à l'état solide entre l'alumine et la chaux, nous avons pu conclure, grâce à l'étude des Rayons X que nous nous trouvions, dans presque tous les cas, en présence d'un mélange d'aluminates. Le dosage des oxydes combinés n'était alors d'aucun secours pour nous renseigner sur la nature des produits obtenus, et devenait inutile. Finalement, nous n'avons donc pas eu à doser chimiquement les oxydes combinés.

- CHAPITRE II -

ETUDE CHIMIQUE DE LA REACTION A L'ETAT

SOLIDE ENTRE L'ALUMINE & LA CHAUX

Nous avons préparé des mélanges d'alumine et de chaux dont les concentrations correspondent aux différentes aluminates signalés par la littérature. Chaque série a été étudiée aux températures de 900 - 950 - 1000 - 1100 - 1200 - 1300 - 1400 - 1500 - 1600°C, à moins que la fusion du mélange n'ait lieu avant cette dernière température.

2° - Les différentes sortes d'aluminates de calcium :

La littérature chimique signale 6 aluminates de calcium :

l'aluminate monocalcique : $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$

le trialuminate pentacalcique : $3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{CaO}$

l'aluminate tricalcique : $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{CaO}$

le dialuminate monocalcique : $2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$

l'aluminate dicalcique : $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{CaO}$

l'hexaluminate monocalcique : $6 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$

L'aluminate monocalcique a été signalé puis étudié par EDLÉ (32), CARTE CLAIR DEVILLÉ (33), LE CORREYER (34) DEVAU (35). Il répond à la formule $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ et contient donc 64,6 % de Al_2O_3 pour 35,4 % de CaO . Il fond à 1110°C.

Le trialuminate pentacalcique a été préparé pour la première fois par SHERWOOD et RANKIN (36) qui signalent

deux formes : une forme stable et une forme instable répondant toutes les deux à la formule $3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ CaO}$. Certains auteurs (37), (38), ont proposé des formules un peu différentes pour le composé stable, tandis que DYTCHENKO (39) signale les deux formes sans préciser leur nature. Il semble qu'il y ait eu souvent confusion entre les termes stable et instable. Nous retiendrons seulement ici que ce composé existe sous 2 formes et nous adopterons la formule $3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ CaO}$. L'un et l'autre composés fondent à 1455°C . Cet aluminat contient 52,2 % de Al_2O_3 et 47,8 % de CaO .

L'aluminat tricalcique a été préparé et étudié par LE CHATILLIER (34), SHEPHERD et RANKIN (36). C'est un des constituants essentiels des ciments. Il répond à la formule $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ CaO}$, contient donc 37,8 % de Al_2O_3 et 62,2 % de CaO . Il se décompose en fondant vers 1500°C .

Le dialuminat monocalcique étudié par TOKUO YAMADA et YUJO KAKIYISHI (40), par J.R. GOLDSMITH (41) et par H.L. FILONENKO (42) a pour formule $2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$. Ces auteurs le signalent comme étant le même composé que celui auquel SHEPHERD et RANKIN (36) avaient donné la formule $5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ CaO}$. Nous adopterons la formule la plus récente $2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$. Ce composé contient donc 78,5 % de Al_2O_3 et 21,5 % de CaO . Il fond à 1750°C en se décomposant.

L'aluminat dicalcique a été signalé par LE CHATILLIER (34) qui lui donne la formule $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ CaO}$. C. DECROLY, J VAN IPE et A. RUCQUOY (43) signalent que ce composé se forme pendant la réduction de la chaux par l'aluminium métallique. Il contient 47,6 % de Al_2O_3 pour 52,4 % de CaO .

L'hexaluminat monocalcique a été signalé et étudié par FILONENKO (42). Sa formule est $6 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$. Il contient

51,6 % d'alumine pour 48,4 % de chaux et fond à 1450° C en se décomposant.

Parmi ces composés, les plus connus et les mieux étudiés sont les trois premiers et surtout l'aluminate monocalcique et l'aluminate tricalcique dont les formules sont sans équivoque. Les autres ont des formules sujettes à caution et l'existence de certains d'entre eux n'est pas sûre.

2° - Préparation des échantillons :

Nos essais peuvent être divisés en six séries correspondant aux six aluminates signalés dans la littérature. Chaque série comprend un nombre d'échantillons variant de 7 à 9 suivant le point de fusion du mélange, la température maximum que nous ne dépasserons pas étant 1600° C.

Première série : correspondant à l'aluminate monocalcique, contenant environ 65 % d'alumine pour 35 % de chaux, appelée série 1/1 (rapport moléculaire des oxydes) et se divisant en 8 échantillons désignés par les chiffres :
1/1 900 - 1/1 950 - 1/1 1000 - 1/1 1100 - 1/1 1200 - 1/1 1300
1/1 1400 - 1/1 1500, la fusion ayant eu lieu à 1500° C.

Deuxième série : correspondant au trialuminate pentacalcique, contenant environ 52 % d'alumine pour 48 % de chaux, appelée série 3/5 et se divisant aussi en échantillons :

3/5 900 - 3/5 950 - 3/5 1000 - 3/5 1100 - 3/5 1200 -
3/5 1300 - 3/5 1400 - 3/5 1500, la fusion ayant eu lieu entre 1400 et 1500° C.

Troisième série : correspondant à l'aluminate tricalcique, contenant environ 38 % d'alumine pour 62 % de chaux, appelée

série $1/3$ et se divisant en :

$1/3$ 900 - $1/3$ 950 - $1/3$ 1000 - $1/3$ 1100 - $1/3$ 1200 -
 $1/3$ 1300 - $1/3$ 1400 - $1/3$ 1500 - la fusion a eu lieu
à 1500°C .

Quatrième série : correspondant à l'aluminate d'alumine,
contenant 78 % d'alumine pour 22 % de chaux, appelée série
 $2/1$ et se divisant en :

$2/1$ 900 - $2/1$ 950 - $2/1$ 1000 - $2/1$ 1200 - $2/1$ 1300 -
 $2/1$ 1400 - $2/1$ 1500 - $2/1$ 1600

La fusion n'a pas été atteinte pour cette série.

Cinquième série : correspondant à l'aluminate dicalcique,
contenant 48 % d'alumine pour 52 % de chaux, appelée série
 $1/2$ et se divisant en :

$1/2$ 900 - $1/2$ 950 - $1/2$ 1000 - $1/2$ 1100 - $1/2$ 1200 -
 $1/2$ 1300 - $1/2$ 1400.

A 1400°C , l'échantillon est fondu.

Sixième série : correspondant à l'aluminate hexacalcique,
contenant 24 % d'alumine pour 76 % de chaux, appelée série
 $3/1$ et divisée en :

$6/1$ 900 - $6/1$ 950 - $6/1$ 1000 - $6/1$ 1200 - $6/1$ 1300 -
 $6/1$ 1400 - $6/1$ 1500 - $6/1$ 1600.

La fusion n'a pas été atteinte pour cette série.

La partie des oxydes n'est pas traitée dans la
balance de précision, elle est prise en compte dans la détermination
du résidu par une très simple pesée sur une balance
légère de la formule de l'aluminate correspondante (voir tableau).

plus ou moins certains d'ailleurs). Dans cette étude, nous ne visons d'ailleurs pas à la préparation des aluminates, mais à l'étude de la réaction à l'état solide entre l'alumine et la chaux pour des mélanges de concentrations très voisines de celles des aluminates de calcium connus. Nous avons tenu compte, dans les pesées, d'alumine hydratée PROLABO, des 4 % d'humidité qu'elle contient. La chaux vive préparée à partir du marbre, analysée par différentes méthodes de dosage (au phénol, au glycol, thermogravimétrique, acidimétrique) contient 98 à 99 % de chaux libre. La principale impureté ne pouvant être que le carbonate de calcium ou la chaux hydratée, nous n'en avons pas tenu compte et avons considéré la chaux comme pure car les deux impuretés sont détruites lors du chauffage des échantillons.

Le chauffage de tous ces échantillons à partir de 1100°C a été fait dans un creuset de platine contenant environ 10 g du mélange d'oxydes. Ce creuset de platine était placé dans un creuset de terre réfractaire posé sur l'aire d'un four MOORE 4B à soufflerie. La mesure de la température était faite à l'aide d'un pyromètre optique CHAUVIN - ARNOUX à disparition de filament. On peut considérer que cet appareil nous donne la température à $\pm 20^\circ \text{C}$ près. La température était réglée à l'aide des débits de gaz et d'air et l'on arrivait aisément à la maintenir constante après quelques tâtonnements au début de la chauffe dont la durée totale était de trois heures pour chaque essai.

Pour le chauffage des échantillons aux températures de 300 - 950 et 1000°C, nous avons employé un four électrique à moufles rectangulaires O.S.I., type MI à régulateur d'énergie. Nous avons opéré également dans un creuset de platine avec le même temps de chauffe (3 heures).

3°/ - Résultats des dosages :

a) - Dosage de la chaux libre :

Le dosage de la chaux libre a été effectué par la méthode au phénol sur les échantillons 900 - 950 et 1000 et par la méthode acidimétrique par conductimétrie pour les échantillons 1100 - 1200 - 1300 - 1400 - 1500 et 1600.

Les résultats obtenus sont exposés au tableau ci-dessous :

Température °C	Série 1/1	Série 3/5	Série 1/3	Série 2/1	Série 1/2	Série 6/1
900	33 %	43 %	56 %	17,8 %	44 %	5,1 %
950	30	39	55	15,0	43	4,8
1000	30	39	53	12,3	39	1,5
1100	20	33	52	9,3	33	0,96
1200	17,5	26	31	5,6	22	0,0
1300	4,8	17,5	18,0	3,5	12,5	0,0
1400	1,7	4,0	17,0	0,0	12,1	0,0
1500	0,0	2,0	23	0,0		0,0
1600				0,0		0,0

b) - Dosage de l'alumine libre :

Ce dosage a été fait suivant le procédé décrit dans le paragraphe 2 du chapitre II ; attaque par une solution d'acide chlorhydrique 2/I .

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Température °/°	Série 1/I	Série 3/5	Série 1/3	Série 2/I	Série 1/2	Série 6/I
300	59 %	44 %	30 %	71 %	43 %	27 %
350	56	43	29	69	32	27
1000	55	42	28	68	33	26
1100	45	35	19	68	27	25
1200	43	29	7,5	62	18,0	23
1300	13,3	20	4,5	56	3,2	21
1400	2,3	0,9	0,0	25	4,9	20
1500	1,9	1,0	0,0	24		24
1600				14		28

c) - Détermination du pourcentage d'aluminates formés :

On peut, à partir de ces résultats, déterminer le pourcentage d'aluminates formés en faisant la différence :

$$100 - (\text{CaO libre } \% + \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ libre } \%)$$

On obtient alors les chiffres suivants :

Température °/C	Série 1/1	Série 3/5	Série 1/3	Série 2/1	Série 1/2	Série 6/1
900	8,3	13,3	14,3	11,3	13,3	7,9
950	14	18	16	16	19	8,2
1000	15	19	18	22,7	23	12,5
1100	35	35	29	25,7	40	14,1
1200	39,5	45	61,5	32,4	60	17
1300	61,9	62,5	77,5	40,5	84,3	19
1400	96,0	95,1	83,0	75	83	31
1500	93,1	97,0	77,0	76		36
1600				86		32

Il faut bien noter que les chiffres obtenus pour les échantillons chauffés aux températures de 900 - 950 et 1000°C sont très rapprochés (environ à 30 % près). En effet, si l'on considère que l'erreur absolue faite sur le pourcentage d'aluminates est égale à l'erreur maximum faite sur l'un des deux dosages d'oxyde libre, on obtient pour les échantillons cuits à 900°, les erreurs relatives suivantes :

Série 1/1	Série 3/5	Série 1/3	Série 2/1	Série 1/2	Série 6/1
13 %	11 %	11 %	19 %	11 %	30 %

Par contre, à 1100°C , l'erreur relative tombe à 3 % environ pour baisser encore lorsque la température augmente.

On voit donc que les chiffres obtenus pour les températures de $900 - 950$ et 1000°C donnent seulement une indication grossière du pourcentage de composés formés, surtout lorsqu'il s'agit de la série $6/1$. À plus forte raison serait-il donc difficile, pour ne pas dire impossible, de conclure à la présence de tel ou tel aluminat, pour ces échantillons $900 - 950$ et 1000 , en déterminant les proportions d'oxydes combinés et en faisant le rapport de ces dernières. Ce sont ces raisons qui nous ont décidé à abandonner les dosages des oxydes combinés. Nous verrons d'ailleurs plus loin que l'étude aux Rayons X nous renseigne parfaitement sur la nature des composés formés.

Il est intéressant de tracer les courbes des pourcentages d'aluminates, en fonction de la température (figure 6). On peut remarquer que les courbes ont toutes la même allure générale, sauf celle de la série $1/3$. On voit que la teneur en aluminates croît rapidement de 900 à 950°C pour les séries $6/1$ et $2/1$, de 900° à 1050°C environ pour les séries $1/1$ et $3/5$. Ensuite, la teneur augmente plus lentement, puis rapidement à nouveau. Elle croît de moins en moins vite ensuite et il peut même y avoir décomposition aux hautes températures (séries $6/1$, $1/3$, $1/5$). Pour les séries riches en chaux (séries $1/3$ et $1/5$) ces variations sont beaucoup moins nettes.

Ces courbes nous permettent donc de représenter d'une façon simple l'allure générale du processus de combinaison des 2 oxydes.

Pourcentage
d'aluminates
formés

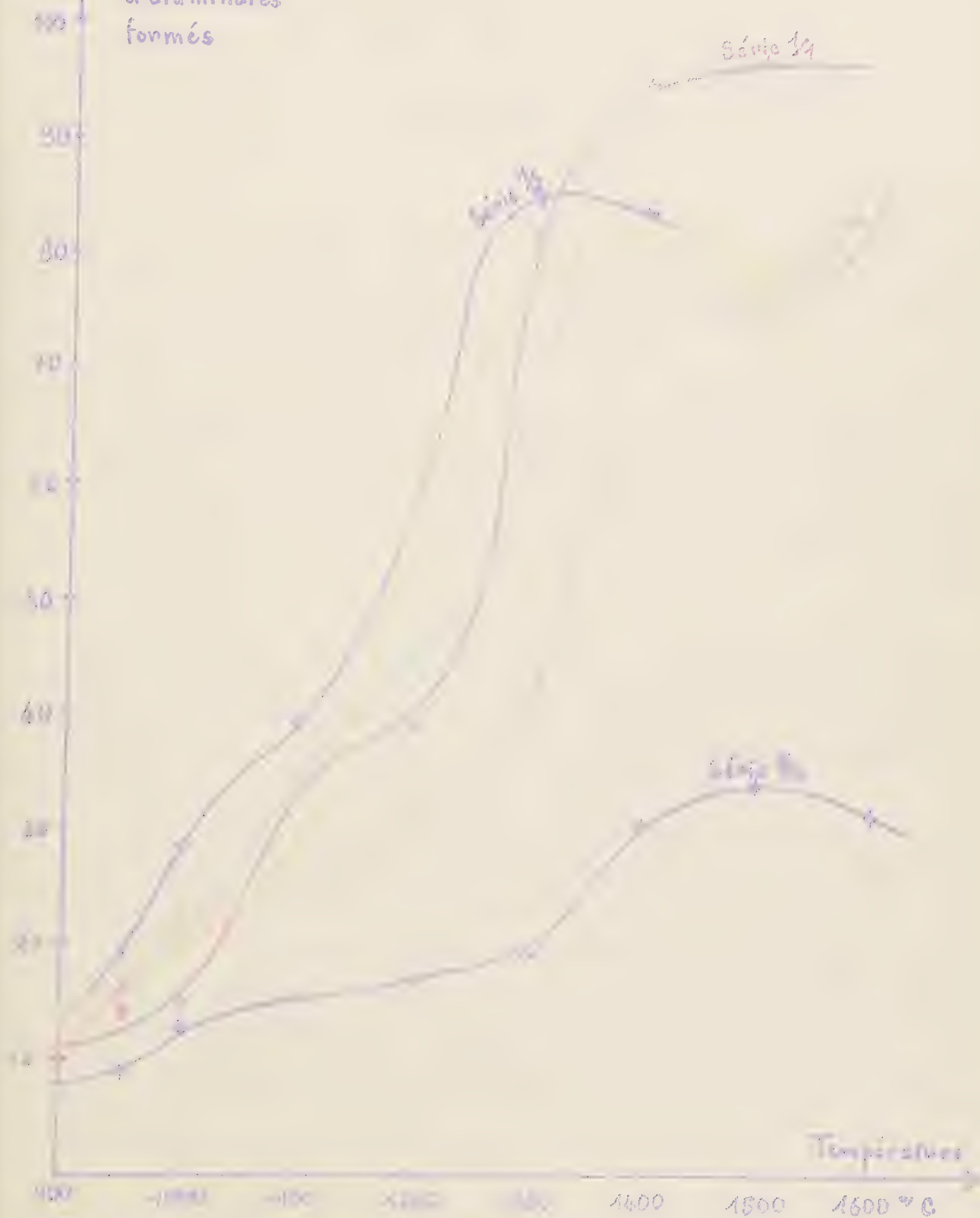


Fig. 6. Pourcentage d'aluminates formés.

- C H A P I T R E I I I -

CONCLUSION

L'étude chimique de la réaction à l'état solide entre la chaux et l'alumine, quoique assez approximative du fait même de l'imprécision des dosages, nous renseigne cependant utilement sur plusieurs points . .

1) Elle nous permet de dire que, à la température de 900°C les oxydes se sont combinés, quelles que soient les concentrations étudiées. RAUL (II) signalait 950° C et de KLYSER (44) 1000° C . Nous verrons que l'étude aux Rayons X vient confirmer l'exactitude de ce chiffre de 900° C que nous avançons ici.

2) Elle est un excellent moyen de déterminer la présence ou l'absence de chaux et d'alumine non combinées pour chaque essai. Nous verrons qu'il est très difficile de conclure à l'aide des diagrammes de Rayons X lorsque le pourcentage du composé considéré est faible dans le mélange.

3) Elle nous donne une vue d'ensemble du processus de combinaison des oxydes entre eux, très utile pour l'explication du phénomène que nous donnerons à la fin de notre exposé.

Cependant, cette étude chimique laisse dans l'obscurité de nombreux points très importants. En effet, elle ne nous permet de déterminer ni la nature des aluminates formés lors des différents essais, ni les concentrations de chacun de ces composés dans le mélange. Cette question est cependant primordiale.

Nous nous sommes alors adressé, pour résoudre ce problème, à l'étude aux Rayons X de la réaction entre la chlorure et l'amine. Elle fait l'objet de la deuxième partie de notre exposé.

— DEUXIEME PARTIE —

ETUDE PAR DIFFRACTION AUX RAYONS X
DE LA REACTION A L'ETAT SOLIDE ENTRE LA CHAUX
ET L'ALUMINE .

La méthode la plus rigoureuse de détermination de la nature des aluminates formés, est celle qui fait appel aux rayons X . C'est aussi la plus simple, la plus rapide et la plus précise. C'est elle qu'ont employée de nombreux auteurs et en particulier de KETLAR (44) dans son étude des séries $I/1$ et $I/3$. Certains autres ont utilisé divers procédés tel que étude microscopique, mesure de l'indice de réfraction des cristaux, dilatométrie, etc....

Avant d'étudier les diagrammes des différents échantillons, nous devons prendre connaissance de ceux des oxydes initiaux pris dans la gamme des températures où nous opérons et ceux des aluminates purs qui sont susceptibles de se former. Nous avons donc effectué, d'une part, une recherche bibliographique, d'autre part, une étude expérimentale. Avant tout nous décrivons l'appareil que nous avons utilisé puis nous exposerons nos recherches préliminaires et enfin l'étude proprement dite de la réaction qui nous intéresse.

CHAPITRE I

L'APPAREIL A RAYONS X

Nous avons employé pour notre étude aux Rayons X un appareil construit par la Compagnie Générale de Radiologie : le DICTYOBLOC .

Le DICTYOBLOC est un appareil qui fonctionne sous une tension de 220 volts alternatif. Il renferme : le transformateur haute tension (50 kV - 10 mA) contenant le transformateur de chauffage du filament du tube à Rayons X , ainsi qu'un enroulement fournissant la tension de polarisation de la pièce de concentration; le système de circulation d'eau de refroidissement; un tube scellé interchangeable de production de Rayons X ; le stabilisateur de chauffage filament "ISOVOLT" ; l'autotransformateur d'alimentation générale, le câble de liaison transformateur-tube; les contacts de sécurité (eau, fermeture du capot); les circuits électriques d'alimentation et de contrôle.

Le tube à rayons X dont nous nous sommes servi est le tube AC 320-0 à anticathode de Cuivre.

La chambre de diffraction est une chambre à focalisation avec monochromateur, fonctionnant suivant le schéma de la figure 7 (voir page suivante).

Elle se compose de la chambre proprement dite, cylindrique de diamètre 60 mm , du porte échantillon pouvant tourner sur lui-même à la vitesse de 2 tours par minute grâce

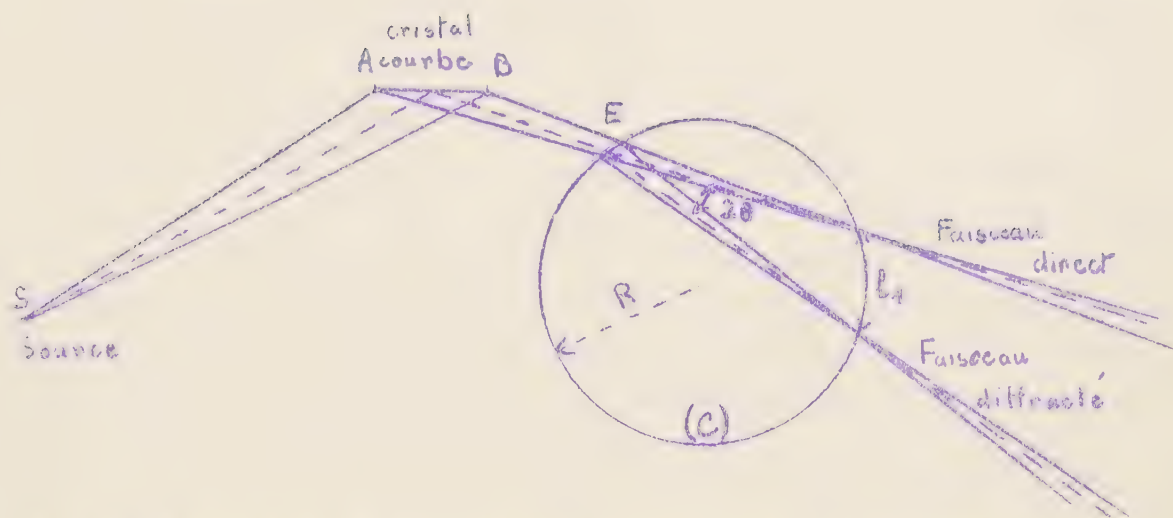


Fig. 7. Chambre à focalisation avec monochromateur à cristal courbe.

à un rotateur universel à réduction de vitesse, du monochromateur à cristal courbe et des équerres de fixation.

L'échantillon est préparé de la façon suivante : on met un peu de collodion (collodion Codex dilué par son volume du mélange éther-alcool), sur une plaque de verre. On le saupoudre rapidement avec la poudre à étudier. On laisse sécher puis on découpe une pastille de ce mélange sec poudre-collodion, de diamètre compris entre 7 et 11 mm. On la fixe sur le porte échantillon.

La durée d'exposition a été, pour tous nos essais, de trois heures, sous une tension de 45 kV et une intensité de 7 mA, pour un film Kodak Kodirex monocouche 35 mm. Le faisceau direct est affaibli par un absorbant (lamelle de Cuivre).

La détermination des distances réticulaires a été effectuée de la façon suivante : on mesure la distance séparant

la trace du faisceau direct de celles des faisceaux diffractés. Cette distance en millimètres l_I est multipliée par 0,477 (en effet on a : $\theta^\circ = \frac{180}{4\pi R} l_I$ où R est le rayon du porte-film) et l'on obtient la valeur de l'angle de diffraction en degrés. On détermine les distances réticulaires correspondant aux angles trouvés, à l'aide des tables de correspondance entre l'angle de DRAGG θ et la distance réticulaire, calculée d'après la relation $\lambda = 2d \sin \theta$ pour les différentes longueurs d'onde employées (45). (Nous avons utilisé le tube au Cuivre pour lequel $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ pour $\text{Cu K}\alpha_1$).

- CHAPITRE II -

ETUDE DE LA CHAUX AUX RAYONS X

Nous avons trouvé la liste des distances réticulaires de la chaux vive sur la carte N° 4 - 0777 - (2,41 - 1,70 - 2,78) du Fichier de l'American Society for Testing Matériels (A.S.T.M.) (46). Cet oxyde est signalé comme cristallisant dans le système cubique à faces centrées ($a_0 = 4,8105 \text{ \AA}$).

Nous avons nous-même effectué un diagramme X d'une chaux préparée à partir du marbre par cuisson à 1000° . Voici les chiffres obtenus :

Fiche A.S.T.M.		Diagramme effectué	
d $\text{\AA}$	Intensités relatives	d $\text{\AA}$	Intensités relatives
2,778	mF	2,78	mF
2,405	F	2,40	F
1,701	mF	1,70	mF
1,451	f	1,45	f
1,390	ff	1,39	f
1,203	ff	1,35	ff
1,1036	ff	1,20	fff
1,0755	f		
0,9819	f		
0,9258	fff		
0,8504	ff		
0,8131	ff		
0,8018	ff		

Notre diagramme possède une raie supplémentaire, la raie $1,35 \text{ \AA}$ très faible (*). Notre appareil ne nous permet pas d'obtenir celles qui ont un angle de BRAGG très élevé et nous ne pouvons pas dépasser la distance réticulaire de $1,20 \text{ \AA}$. Les raies les plus intéressantes sont d'ailleurs les raies correspondant aux petits angles.

Nous avons pu, dans l'étude chimique de la chaux, déterminer une température voisine de 1100°C , pour laquelle l'oxyde de calcium devient de moins en moins réactif (Voir page).

On a signalé (47) que la densité de la chaux augmente avec la température de cuisson. Cette propriété ne serait-elle pas liée à un changement de structure cristalline, comme cela se passe pour d'autres oxydes ? Or, les diagrammes effectués sur des chaux préparées à des températures variant de 900 à 1600°C , sont absolument identiques. Le système cristallin ne change pas avec la température de cuisson.

Nous avons choisi comme raie de référence pour la chaux, la raie $2,7^{\circ} \text{ \AA}$. Ce n'est pas la raie la plus intense mais elle est caractéristique sans aucune autre raie présente, par sa présence, de caractériser l'oxyde de calcium.

(*) Remarque

Voir la signification des lettres F, f, etc.... page .

- CHAPITRE III -

ETUDE DE L'ALUMINE AUX RAYONS X

Nous avons étudié la déshydratation de l'alumine en fonction de la température.

I°/ - Les différentes sortes d'alumines :

Il existe plusieurs sortes d'alumines hydratées : l'hydrargillite et la bayerite de formule $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$; la boehmite et le diaspore de formule $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. (Nous employons ici les noms minéralogiques ou paraminéralogiques des différents hydrates. C'est la façon la plus commode, celle que l'on emploie à l'heure actuelle en France pour désigner les diverses sortes d'hydroxydes d'aluminium. Il existe d'autres nomenclatures employant des lettres grecques (α et γ , nomenclature de HABER, α et β , nomenclature américaine).

La déshydratation des alumines hydratées a été abondamment étudiée par une équipe de chercheurs de la Compagnie PECHINEY (48), (49), (50), (51), (52), (53). Ils ont identifié, par spectrographie X en particulier, les alumines de transition que l'on obtient à partir des différents hydrates. Ils ont expérimenté deux sortes de déshydratation : la déshydratation sous pression atmosphérique et la déshydratation sous vide. Voici un tableau résumant leurs résultats :

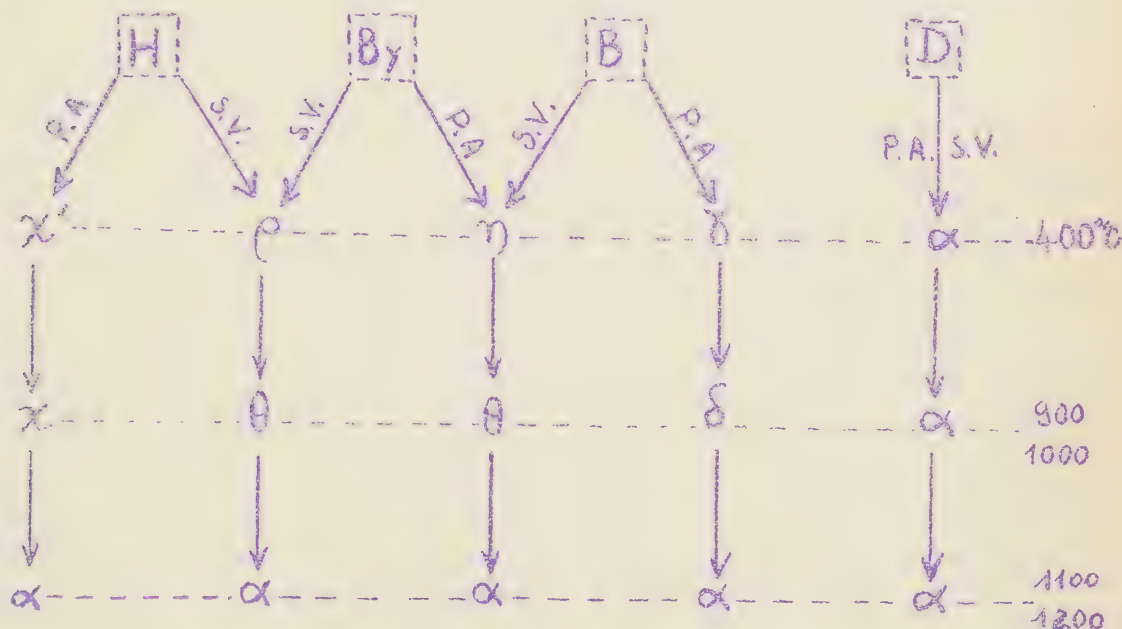
On désigne par	A	l'hydrargillite
	By	la bayerite
	B	la boehmite

D le diaspoire

P.A. la déshydratation lente sous pression atmosphérique

S.V. la déshydratation sous vide poussé.

Les oxydes anhydres sont désignés par les lettres grecques.



THIBON, CHARRIER et TERTIAN, donnent les distances réticulaires et les intensités relatives des différentes aluminés anhydres (48). Nous ne les exposerons pas ici pour ne pas allonger inutilement ce chapitre.

2°/ - Déshydratation de l'alumine hydratée pure PROLABO :

Nous avons chauffé de l'alumine hydratée PROLABO dans la gamme des températures s'étendant de 900 à 1600°C et nous avons étudié aux Rayons X l'oxyde obtenu. Nous avons trouvé :

- à 900 - 950 - 1000°C l'alumine θ
- à 1100° un mélange d'alumine θ et d'alumine α
- à 1200° et au-dessus , l'alumine α .

Notre hydrate titre 32,8 % d'eau combinée et 63 % d'alumine anhydre, c'est donc un trihydrate (voir dosage dans la première partie, chapitre II. § I page). Comme nous avons opéré sous pression atmosphérique, notre alumine hydratée ne peut être que de la bayerite, d'après le tableau de la page précédente.

Voici les distances réticulaires des aluminés θ et α .

Alumine θ				Alumine α			
Bibliographie		Expérience		Bibliographie		Expérience	
d Å	Int.relat.	d Å	I.relat.	d Å	I.relat.	d Å	I.relat.
4,51	mF	4,57	f	3,48	mF	3,50	mF
2,85	F	2,85	mF	2,54	F	2,56	F
2,71	F	2,71	mF	2,325	mF	2,38	mF
2,52	f	2,52	mF	2,025	F	2,08	F
2,43	F	2,44	mF	1,720	mF	1,74	mF
2,305	mF	2,32	f	1,605	F	1,60	F
2,22	mF	2,25	f	1,545	f	1,55	ff
2,01	F	2,01	f	1,510	f	1,51	f
1,90	f	1,90	ff	1,405	mF	1,40	mF
1,79	f	1,80	fff	1,375	mF	1,38	mF
1,535	mF	1,54	ff			1,24	f
1,48	f	1,47	ff			1,19	ff
1,45	f	1,45	ff				
1,40	f	1,40	f				
1,39	F	1,38	F				

Nous voyons qu'il y a identité parfaite des 2 aluminés malgré quelques différences dans les évaluations des intensités relatives pour l'alumine θ . Mais il faut bien remarquer que l'alumine θ est un oxyde de transition dont le spectre évolue sans cesse. Notre diagramme correspond à

une température de 900° C ; nous ne savons pas à quelle température avait été chauffé l'échantillon dont le diagramme nous est donné par la littérature, l'alumine θ existant entre 700 et 1100° environ.

Nous prendrons comme raie de référence la raie 2,56 Å pour l'alumine α et la raie 2,25 Å pour l'alumine θ . Il est assez difficile de caractériser les aluminas de transition car leur spectre est toujours un peu diffus. Mais il faut bien noter que la caractérisation des produits initiaux n'est pas très importante dans cette deuxième partie car elle a déjà été faite par voie chimique dans la première.

- CHAPITRE IV -

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES ALUMINATES

AUX RAYONS X .

La littérature indique les diagrammes de diffraction aux rayons X de tous les aluminates, sauf celui de l'aluminate dicalcique. Pour effectuer ces diagrammes, les auteurs ont dû préparer les composés purs. En général, ils ont opéré par fusion du mélange d'oxydes CaO et Al_2O_3 dans les proportions convenables. Certains signalent leur mode de préparation, d'autres n'en font pas mention. On trouve souvent pour un même aluminate plusieurs listes de distances réticulaires qui ne sont pas toujours identiques. Nous avons choisi pour chacun des composés chaux-alumine, la liste qui nous semble donner le plus de garanties, c'est-à-dire celle ayant fait l'objet de recherches sérieuses (analyse des impuretés en particulier) et possédant des références nettes et assez récentes. Nos recherches bibliographiques ont été grandement facilitées grâce à l'Index to the X Ray Powder Data File, publié par l'American Society for Testing Materials. Nous ne reproduisons pas ici les listes des distances réticulaires données pour chaque composé. Ce serait long, fastidieux et sans grand intérêt. Nous signalerons seulement la référence et indiquerons la ou les raies caractéristiques pour le corps considéré.

I°/ - Aluminate monocalcique $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$:

C'est le plus connu de tous les composés d'addition chaux-alumine. Son diagramme est sans ambiguïté :

fiche N° 1-0228 (2,97 - 2,52 - 2,41) (46). Nous choisissons comme raie de référence la raie $2,97 \text{ \AA}$, la plus intense.

Si l'existence de ce corps est bien connue, sa forme cristalline l'est beaucoup moins : la fiche signale le système orthorhombique ou le système monoclinique; on trouve aussi (47) le système triclinique ou monoclinique. Aucune donnée plus récente n'a permis de trancher le différent. Il est probable que le réseau cristallin de ce composé est imparfait.

2°/ - Trialuminate pentacalcique $3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ CaO}$:

Nous avons vu dans la première partie, chapitre IV, § I, que le trialuminate pentacalcique existe sous deux formes signalées par RANKIN (35) et dénommées par lui "forme stable" et "forme instable". D'autres auteurs (36), (37), (38), reprirent cette étude et parlèrent à nouveau de ces deux variétés sans plus de précision. DYCKERHOFF (38) en particulier cite un composé "instable" "anisotrope à basse température (inférieure à 1300°C), d'indice de réfraction 1,690, et un composé "stable" "isotrope au-dessus de 1300°C , d'indice 1,608. DE KEYSER (55) distingue deux variétés pentacalciques, une "stable" qu'il identifie à l'aide de la raie $4,90 \text{ \AA}$ de son spectre X, une autre "instable" qu'il caractérise par la raie $3,73 \text{ \AA}$. Il semble qu'il y ait une confusion et que le composé "stable" chez l'un, devienne "instable" chez l'autre.

Une étude récente plus sérieuse (54) essaie de lever l'ambiguïté qui existe entre les mots "stable" et "instable". Il est question ici, en effet, de deux formes cristallines différentes, indépendantes l'une de l'autre et existant simultanément comme nous le verrons plus loin. L'auteur distingue un

composé cubique ($a_0 = 11,95 \text{ \AA}$) qu'il identifie avec la forme "stable" de DYCKERHOFF et dont la formule n'est pas très sûre ($3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ CaO}$ ou $7 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 12 \text{ CaO}$ ou $5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{ CaO}$) et un trialuminate pentaca'cique orthorombique ($a_0 = 10,975 \text{ \AA}$ - $b_0 = 11,250 \text{ \AA}$ - $c_0 = 10,224 \text{ \AA}$) qu'il identifie avec la forme "instable" de DYCKERHOFF et dont la formule semble être $3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ CaO}$.

Nous avons trouvé trois fiches différentes (46) pour ce composé $3/5$:

- la fiche 1- 1057 (2,68 - 4,95 - 2,44) signale un aluminat cubique ($a_0 = 10,08 \text{ \AA}$) possédant la raie 4,95 et n'ayant pas la raie 3,73 $\text{\AA}$.
- la fiche 2 - 0912 (2,63 - 5,04 - 2,44) traité d'un composé cubique ($a_0 = 10,08 \text{ \AA}$) mais les auteurs (56) signalent que leur échantillon n'est pas très pur et que certaines raies sont probablement dues à d'autres aluminates. La raie 4,95 est absente tandis qu'une raie 3,77 est signalée comme peu sûre.
- la fiche 3 - 0149 (4,85 - 2,67 - 2,08) a trait à un aluminat cubique ($a_0 = 11,95 \text{ \AA}$) dont le spectre ne possède pas la raie 4,95 $\text{\AA}$ mais contient par contre la raie 3,77 $\text{\AA}$. Les auteurs (57) donne au composé la formule probable $7 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 12 \text{ CaO}$.

Il semble que cette dernière fiche donne la liste des distances réticulaires de la forme cubique signalée par APUJA (forme "stable" de DYCKERHOFF). Elle est caractérisée par la raie 3,77 $\text{\AA}$. C'est cette raie que nous prendrons comme référence pour ce corps.

Les indications de la fiche 2- 0912 n'étant pas très sûres, nous utiliserons celles de la première pour le

trialuminate pentacalcique orthorombique. En effet, considéré jusqu'à présent comme cubique ($a_0 = 10,08 \text{ \AA}$), il a été déclaré orthorombique par ARUJA qui a fait la première étude vraiment sérieuse de ce composé. Nous prendrons donc la raie $4,95 \text{ \AA}$ comme raie de référence de la variété orthorombique.

3°/ Aluminate tricalcique $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ CaO}$:

Ce composé, très bien connu, constituant essentiel des ciments, possède un spectre bien défini dont le détail nous est donné par les fiches 6-0495 et 6-0496 ($2,70 - 1,91 - 1,56$). Nous avons choisi comme raies d'identification de ce corps, les raies $4,24 \text{ \AA}$ et $1,08 \text{ \AA}$. Il est cubique ($a_0 = 15,262 \text{ \AA}$).

4°/ Dialuminate monocalcique $2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$:

Signalé d'abord comme répondant à la formule $3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ CaO}$, ce composé est actuellement présenté comme un dialuminate monocalcique $2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ (la première formule était en réalité celle d'un mélange : $2 (2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}) + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$). Nous trouvons trois diagrammes à peu près identiques (4) : fiche 5-0072 ($3,50 - 2,50 - 1,53$), fiche 2-0379 ($3,50 - 2,50 - 3,09$) et fiche 7-82 ($3,52 - 2,51 - 4,41$). Cette dernière plus récente, donne la nouvelle formule avec 3 molécules d'alumine et signale que ce composé cristallise dans le système rhomboédrique ($a_0 = 12,897 - b_0 = 8,879 - c_0 = 5,45 \text{ \AA}$, $\alpha = 107^\circ 3'$). Nous considérons ce diagramme comme étant réellement celui du dialuminate monocalcique et nous prenons comme raies de référence celles définies par les distances $4,44 \text{ \AA}$ et $2,61 \text{ \AA}$. D'autres auteurs (52) signalent qu'ils ont isolé ce ciment le même composé et qu'ils l'ont aussi préparé synthétiquement. Ils en donnent les mêmes caractéristiques que la fiche 7-82 de l'A.S.T.A.

5°/ - Aluminosilicate tricalcique :

Ce composé a été signalé comme se formant au cours de la réduction de la chaux par l'aluminium métallique suivant la réaction :



qui a été proposée par PHILIPPE et JAC. GUYOT (36) et étudiée par LAFONT, Vol. I P. 2 et A. JACQUOT (43) à l'aide des rayons X. Ces auteurs identifient cet aluminosilicate de la façon suivante : dans les diagrammes de nos échantillons, ils remarquent 3 raies : 2,99 Å - 2,92 Å et 2,25 Å ne correspondant ni à l'aluminium, ni à la chaux, ni à l'alumine α , ni au trialuminate pyrocalcique, ni à l'aluminosilicate de magnésium (H_2O , Al_2O_3 et la magnésite contenue par la chaux). Ils en concluent que ces 3 raies correspondent à un aluminosilicate non encore identifié auquel des considérations de bilan pondéral permettent d'attribuer la formule $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ CaO}$. Nous verrons, par la suite, que nos recherches ne confirment pas l'existence de ce corps.

6°/ - Hexaluminate monocalcique :

La fiche 7-25 (I,31 - 2,42 - 2,II) de l'A.S.T.M. nous donne les distances réticulaires de ce composé. Il cristallise dans le système hexagonal ($a_0 = 5,506$, $c_0 = 22,010$). Nous prendrons comme raie de référence, la raie 2,42 Å.

7°/ - Conclusion :

Cette étude bibliographique des aluminates de calcium nous a permis de choisir des raies de référence pour chacun d'eux. C'est leur présence qui nous permettra de les identifier sur les diagrammes de nos échantillons.

Nous adopterons, dans la suite de notre mémoire, les symboles employés dans l'étude des ciments; ceci afin de simplifier l'écriture des formules et de rendre plus clairs les tableaux qui vont suivre :

C représente la chaux

A l'alumine

AC, A_3C_5 , AC_3 , AC_2 , A_6C les aluminates.

Voici résumées ici les raies que nous avons choisies :

C	:	2,78 Å
A	:	2,25 Å
A	:	2,56 Å
AC	:	2,97 Å
A_3C_5 ort.	:	4,95 Å
A_3C_5 cub.	:	3,77 Å
AC_3	:	4,24 Å et 4,08 Å
A_2C	:	4,44 Å et 2,61 Å
AC_2	:	2,85 Å, 2,58 Å et 2,50 Å
A_6C	:	2,48 Å.

- CHAPITRE V -

ETUDE A L'AIDE DES RAYONS X DE LA REACTION A L'ETAT SOLIDE ENTRE L'ALUMINE ET LA CHAUX.

Ce chapitre se divise en deux parties : d'abord une étude purement qualitative de chacun de nos échantillons qui nous permettra d'identifier les aluminates formés, ensuite une étude semi-quantitative reposant sur la mesure de l'intensité relative des raies de référence. Nous pourrons, ainsi suivre le processus de formation de chacun des composés et essayer de l'expliquer.

I - ETUDE QUALITATIVE :

Nous donnerons les résultats de nos recherches sous forme de tableaux indiquant les aluminates présents dans le mélange. Chaque tableau sera illustré par la reproduction photographique des diagrammes obtenus sur laquelle les raies caractéristiques seront indiquées.

I°/ - Série I/I correspondant à l'aluminate monocalcique AC

On trouve dans les échantillons de cette série, pour différentes températures de cuisson :

300° :	Aθ	-----	C	----	AC	-----	
950° :	Aθ	-----	C	----	AC	----	A ₃ C ₅ ort.-----
1000° :	Aθ	-----	C	----	AC	----	A ₃ C ₅ ort.-----
1100° :		----	Aα	----	C	----	AC ---- A ₃ C ₅ ort.----- A ₂ C----

1200° ---- $A\alpha$ ---- C ---- AC ---- A_3C_5 ort. ---- A_2C ---- AC_3 ----
 1300° ---- $A\alpha$ ---- C ---- AC ---- A_3C_5 ort. ---- A_2C ----
 1400° ---- AC ----
 1500° ---- AC ----

2°/ Série $3/5$ correspondant au trialuminate pentacalcique A_3C_5 :

On distingue dans cette série :

à 900° ---- $A\theta$ ---- C ---- AC ----
 950° ---- $A\theta$ ---- C ---- AC ---- A_3C_5 ort. ----
 1000° ---- $A\theta$ ---- C ---- AC ---- A_3C_5 ort. ----
 1100° ---- $A\theta$ ---- $A\alpha$ ---- C ---- AC ---- A_3C_5 ort. ----
 1200° ---- $A\alpha$ ---- C ---- AC ---- A_3C_5 ort. ---- A_2C ----
 1300° ---- $A\alpha$ ---- C ---- AC ---- A_3C_5 ort. ---- A_2C ---- A_3C_5 cub. ----
 1400° ---- A_3C_5 ort. ---- A_3C_5 cub. ---- AC_3 ----
 1500° ---- A_3C_5 ort. ---- A_3C_5 cub. ----

3°/ Série $1/3$ correspondant à l'aluminate tricalcique AC_3 :

On peut caractériser :

à 900° ---- $A\beta$ ---- C ---- AC ----
 950° ---- $A\theta$ ---- C ---- AC ---- A_3C_5 ort. ----
 1000° ---- $A\theta$ ---- C ---- AC ---- A_3C_5 ort. ----
 1100° ---- $A\alpha$ ---- C ---- AC ---- A_3C_5 ort. ---- A_2C ---- AC_3 ----
 1200° ---- $A\alpha$ ---- C ---- AC ---- A_3C_5 ort. ---- AC_3 ----
 1300° ---- $A\alpha$ ---- C ---- AC ---- A_3C_5 ort. ---- AC_3 ---- A_3C_5 cub. ----

1400° ----- C ---AC--- A_3C_5 ort.-----AC₃--- A_3C_5 cub.
 1500° ----- C ---AC--- A_3C_5 ort.-----AC₃--- A_3C_5 cub.

4°/ Série 2/_I correspondant au dialuminate monocalcique A_2C :

On identifie dans cette série :

à 900° ---A₀ ----- C---AC -----
 950° ---A₀ ----- C---AC----- A_3C_5 ort.-----
 1000° ---A₀ ----- C---AC----- A_3C_5 ort.-----
 1100° ---A₁ ---A_x--- C---AC----- A_3C_5 ort.-----
 1200° -----A_x--- C---AC----- A_3C_5 ort.-----A₂C-----
 1300° -----A_x-----AC----- A_3C_5 ort.-----A₂C-----
 1400° -----A₁-----AC -----A₂C-----
 1500° -----A_x-----AC -----A₂C-----
 1600° -----A₁-----AC -----A₂C-----

5°/ Série 1/₂ correspondant à l'aluminate dicalcique :

Cette série comprend :

à 900° ---A₀ -----C ---AC -----
 950° ---A₀ -----C ---AC ----- A_3C_5 ort.-----
 1000° ---A₀ -----C ---AC ----- A_3C_5 ort -----
 1100° ---A₀ ---A_x--- C ---AC ----- A_3C_5 ort.---A₂C-----
 1200° -----A_x--- C ---AC ----- A_3C_5 ort.---A₂C-----
 1300° -----C ---AC ----- A_3C_5 ort.---A₂C--- A_3C_5 cub---AC₃-----
 1400° -----C ----- A_3C_5 ort.----- A_3C_5 cub---AC₃-----

6°/ Série 6/1 correspondant à l'hexaluminate monocalcique :

On distingue dans cette série :

à 900°	— A β —	C —
950°	— A β —	
1000°	— A β — A ϵ —	
1100°	— A β — A ϵ —	AC —
1200°	— A β — A ϵ —	AC —
1300°	— A α —	AC — A ₃ C ₅ ort. — A ₂ C —
1400°	— A ϵ —	AC — A ₂ C — A ₆ C —
1500°	— A ϵ —	AC — A ₂ C — A ₆ C —
1600°	— A α —	A ₂ C — A ₆ C —

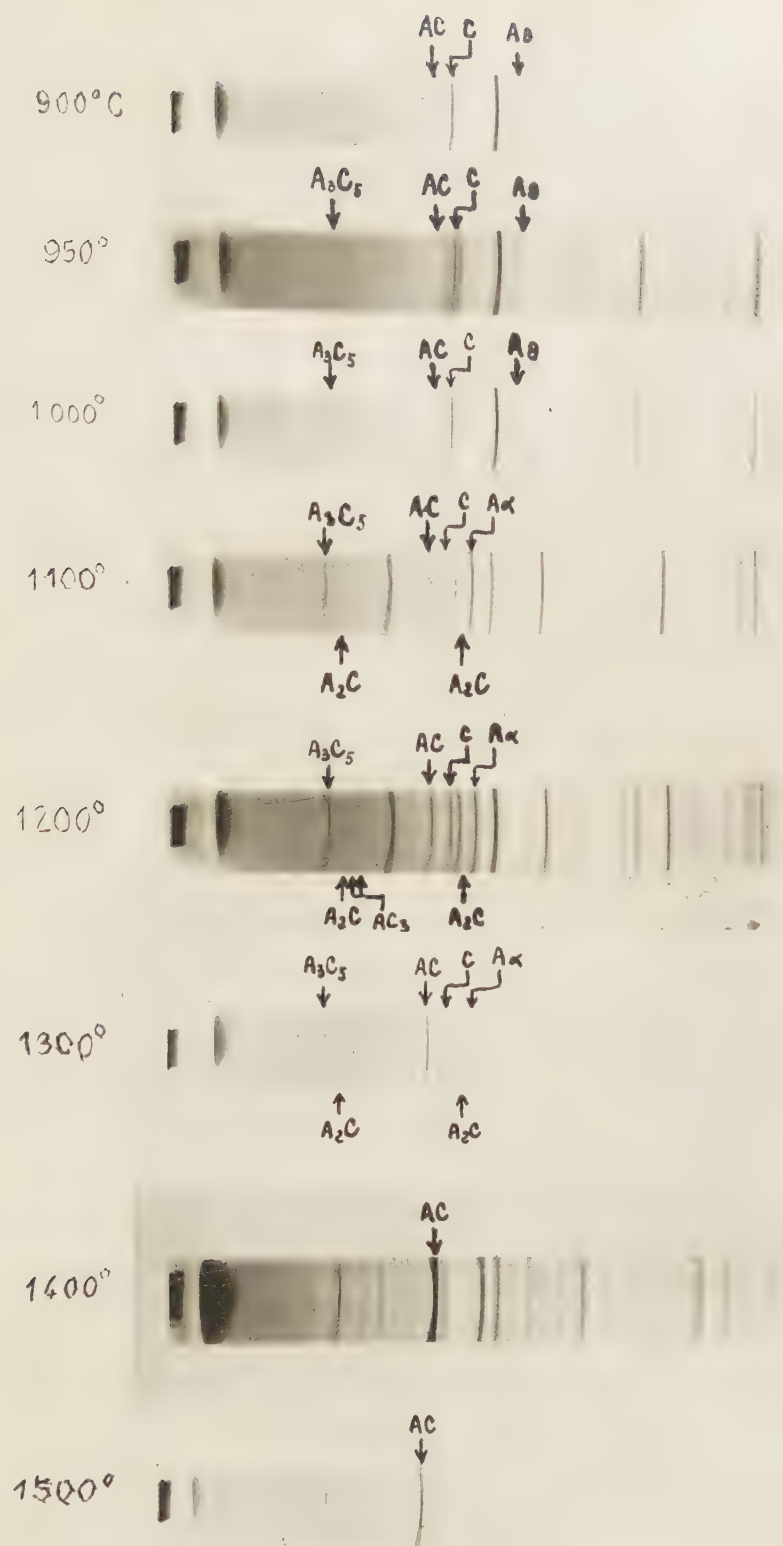
7°/ Conclusion :

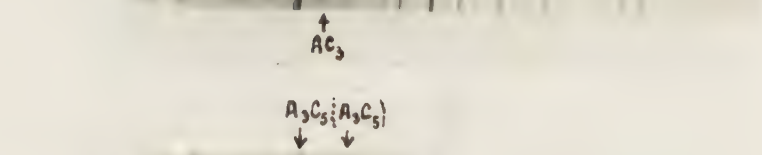
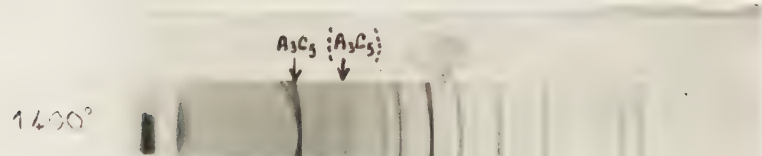
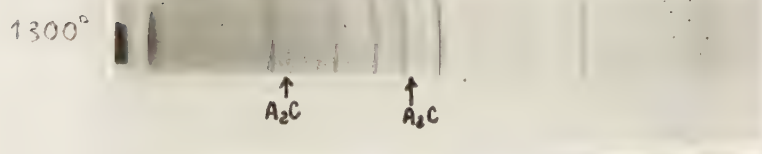
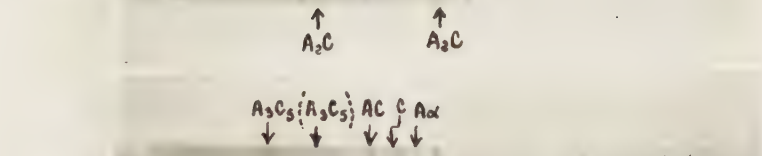
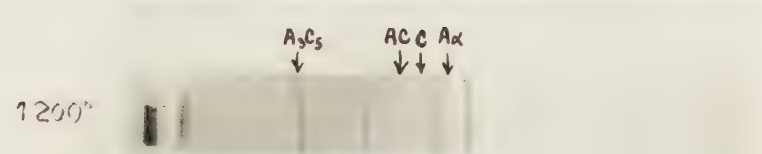
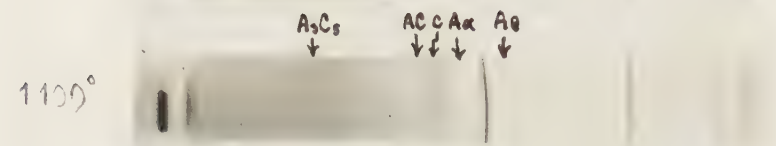
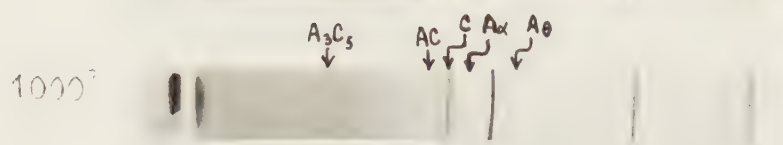
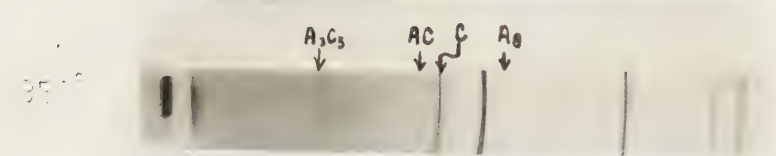
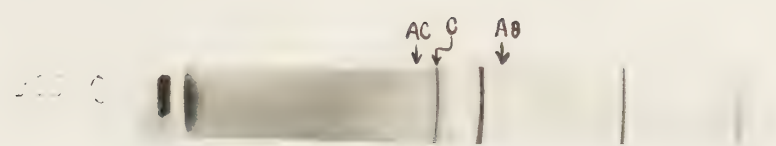
La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus par dosage de chaux et d'alumine libres, montre que les diagrammes de Raynaud ne renseignent en aucune façon sur la présence de chaux ou d'alumine lorsque les teneurs de ces oxydes sont faibles (inférieures à 5 %). Mais les dosages comblent cette lacune.

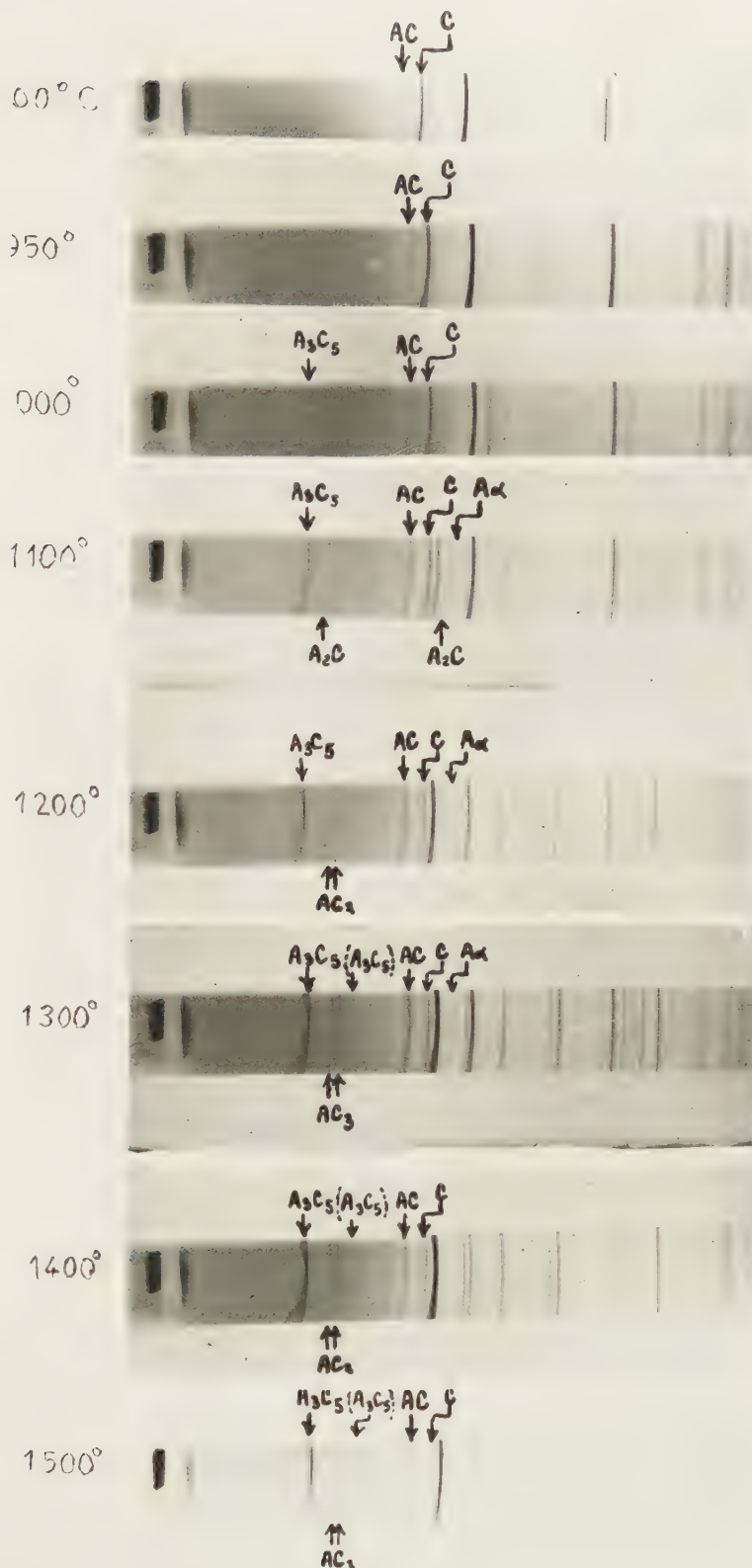
Cette étude radiographique des différents échantillons nous éclaire sur plusieurs points :

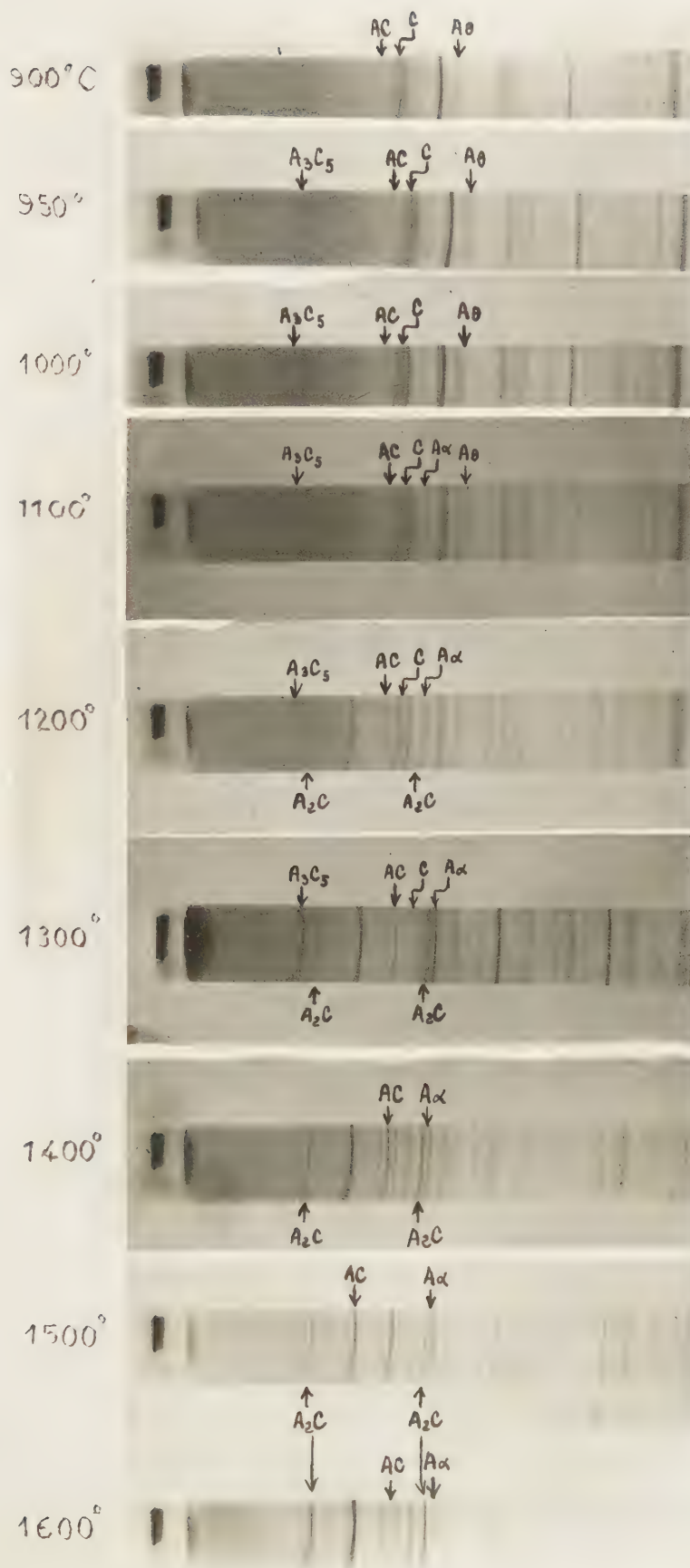
1) — Elle nous permet de connaître la nature des aluminates formés dans chacun des cas. Sauf dans le cas des mélanges 1/1 et 3/5 fondus, on n'obtient pas les aluminates purs. Le composé dicalcique n'a pas été décelé.

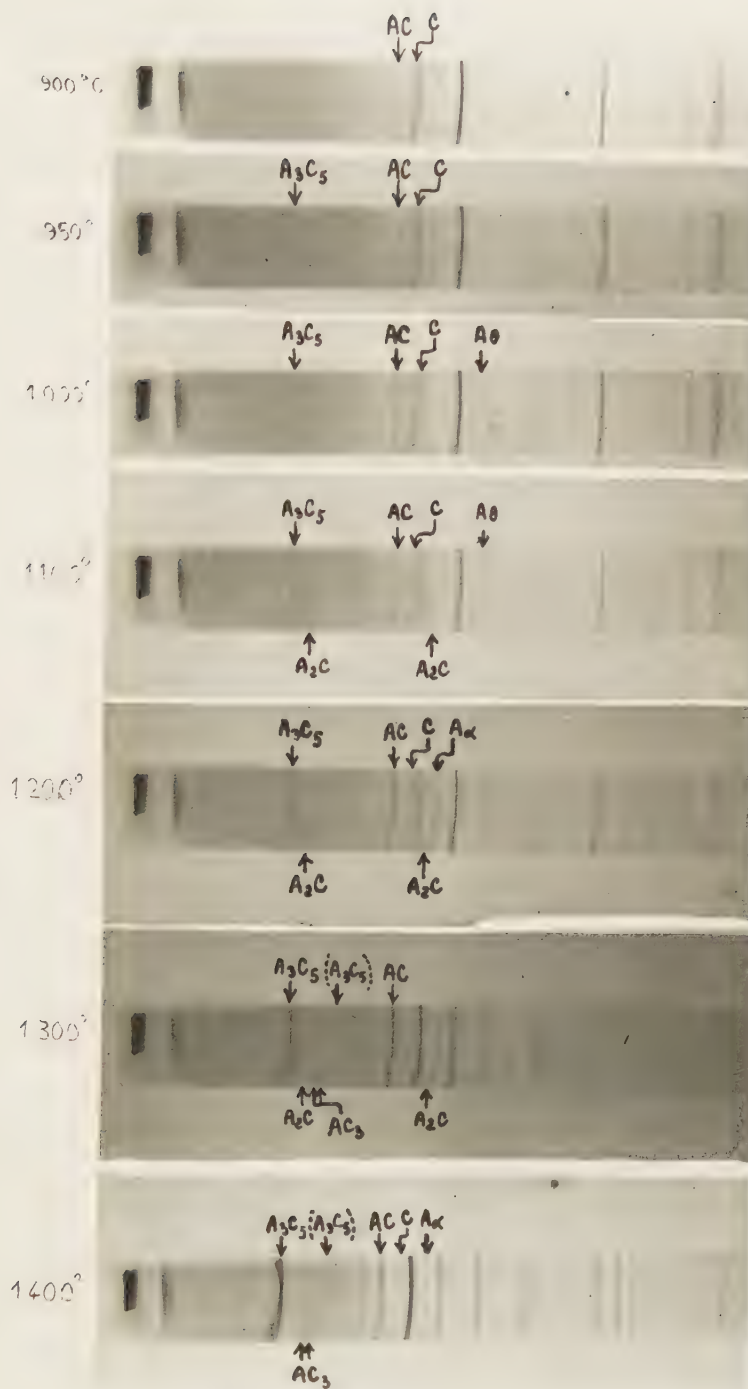
2) — Nous pouvons confirmer la formation de l'aluminate monocalcique à 900°C, température indiquée dans la première partie

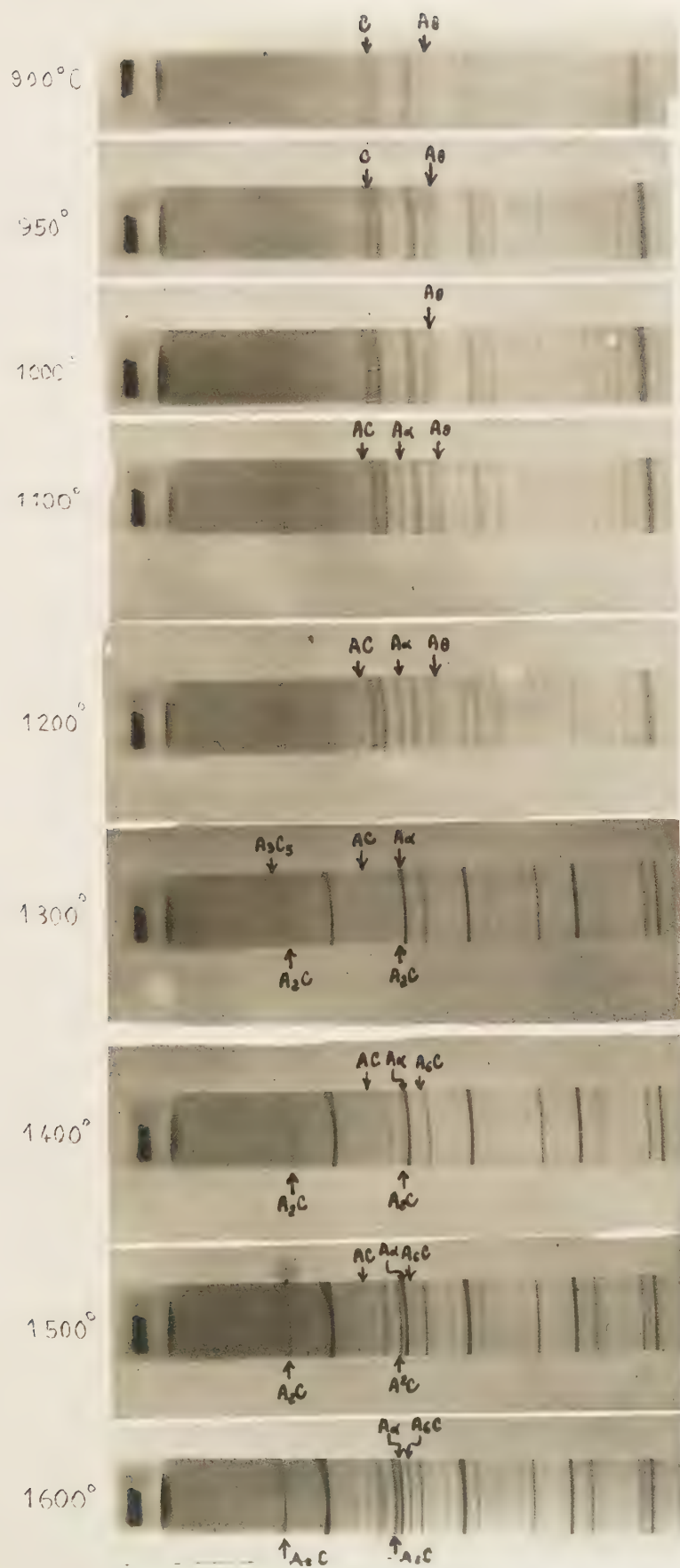












de notre travail (page 74). D'autre part, le composé A_3C_5 orthorombique apparaît à $950^{\circ}C$. Ces chiffres sont vérifiés dans tous les cas, sauf pour la dernière série. La très forte teneur en alumine masque le phénomène et AC n'apparaît qu'à $1100^{\circ}C$ et A_3C_5 ort. à $1300^{\circ}C$.

II - ETUDE SEMI-QUANTITATIVE :

Il est d'usage de qualifier de semi-quantitative, l'étude des intensités relatives des raies des diagrammes de rayons X, lorsque l'on n'a pas procédé à un étalonnage interne ou externe des intensités d'une ou de plusieurs raies du corps à étudier. Cette étude repose sur la mesure de l'intensité des raies choisies comme raies de référence. On fait ensuite le rapport de l'intensité de la raie considérée à celle de la raie du faisceau direct. Le chiffre obtenu ainsi représente l'intensité relative de la raie considérée.

Nous donnons nos résultats sous forme de tableaux et nous traçons les courbes des intensités relatives, en fonction de la température de chauffe de l'échantillon.

La mesure des intensités a été faite à l'aide d'un microphotomètre non enregistreur à galvanomètre.

1°/ - Série 1/1 :

T° C	AC ₂ (2,97Å)	A ₃ C ₅ ort. (4,95 Å)	A ₂ C (2,60Å)	AC ₃ (4,08 Å)	A ₃ C ₅ cyb (3,77Å)	A ₆ C (2,48 Å)
900	0,65	0,00				
950	1,22	1,24				
1000	1,48	2,05	0,00			
1100	3,87	5,03	1,22	0,00		
1200	8,73	2,26	2,73	1,25		
1300	17,60	6,01	2,61	0,00		
1400	42,50	0,00	0,00			
1500	43,50					

2°/ - Série 3/5 :

T° C	AC ₂ (2,97Å)	A ₃ C ₅ ort. (4,95 Å)	A ₂ C (2,60Å)	AC ₃ (4,08 Å)	A ₃ C ₅ cyb. (3,77Å)	A ₆ C (2,48 Å)
900	0,93	0,00				
950	1,37	1,20				
1000	1,36	1,82				
1100	1,92	2,12	0,00			
1200	3,77	5,47	1,49		0,00	
1300	4,76	5,76	1,41	0,00	0,58	
1400	0,00	30,10	0,00	1,25	4,10	
1500		42,10		0,00	4,60	

3°/ - Série I/3

T° C	AC (2,97Å)	A ₃ C ₅ ort. (4,95 Å)	A ₂ C (2,60Å)	AC ₃ (4,08 Å)	A ₃ C ₅ cub. (3,77 Å)	A ₆ C (2,48 Å)
900	1,7	0,00				
950	1,35	0,45				
1000	0,85	1,10	0,00			
1100	3,85	6,60	1,52	0,00		
1200	3,16	7,25	0,00	1,20	0,00	
1300	5,03	9,50		2,70	1,24	
1400	4,80	14,30		3,15	0,95	
1500	4,32	15,40		2,27	1,07	

4°/ - Série A₁ :

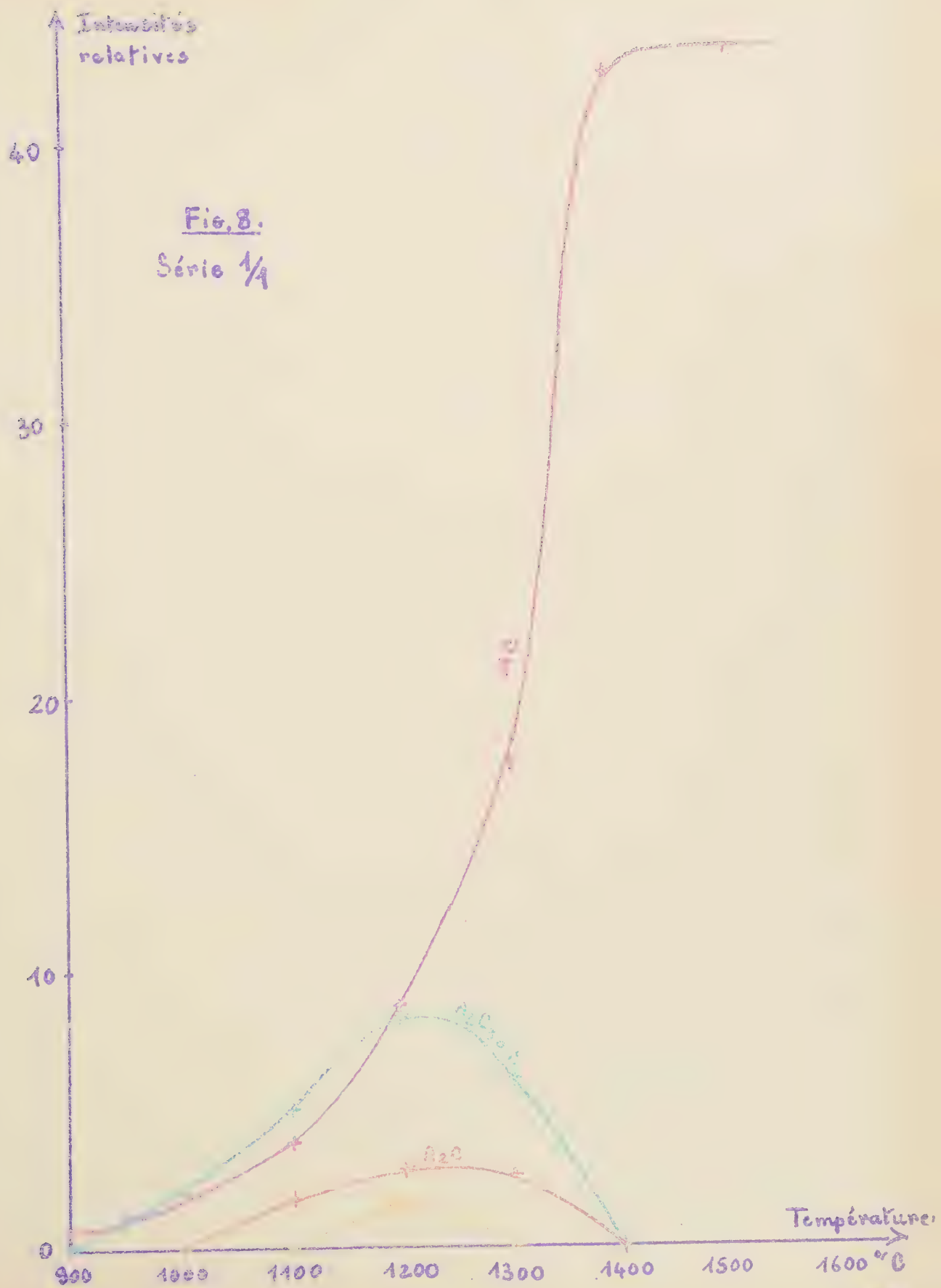
T° C	AC ° (2,97Å)	A ₃ C ₅ ort. (4,95 Å)	A ₂ C (2,60Å)	AC ₃ (4,08 Å)	A ₃ C ₅ cub. (3,77Å)	A ₆ C (2,48 Å)
900	0,55	0,00				
950	1,48	1,195				
1000	2,37	0,940				
1100	2,72	1,92	0,00			
1200	2,26	1,88	1,60			
1300	7,15	9,07	7,17			
1400	8,90	0,00	8,32			
1500	11,70		9,00			
1600	7,95		16,82			

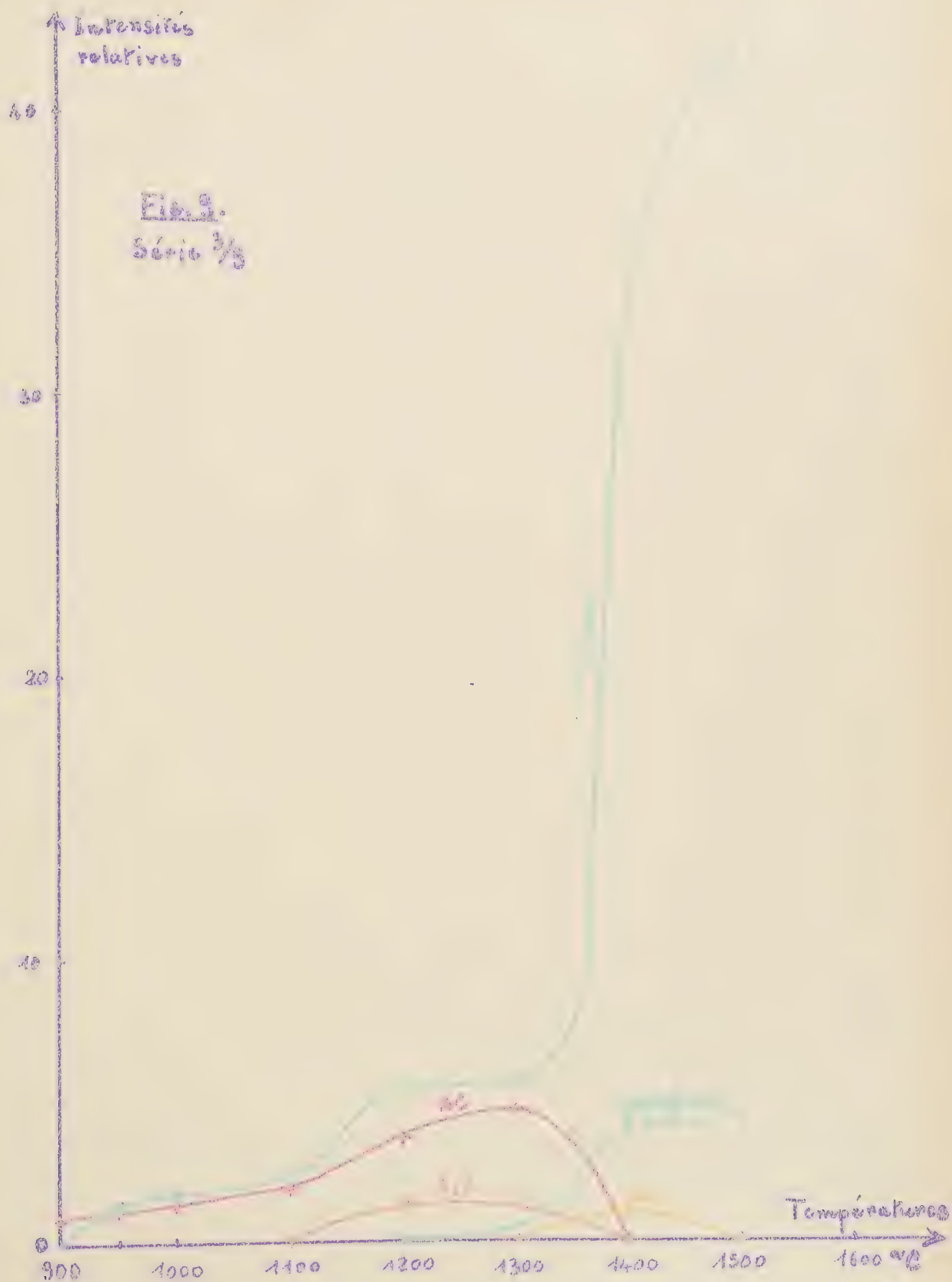
50% - Série 1/2 :

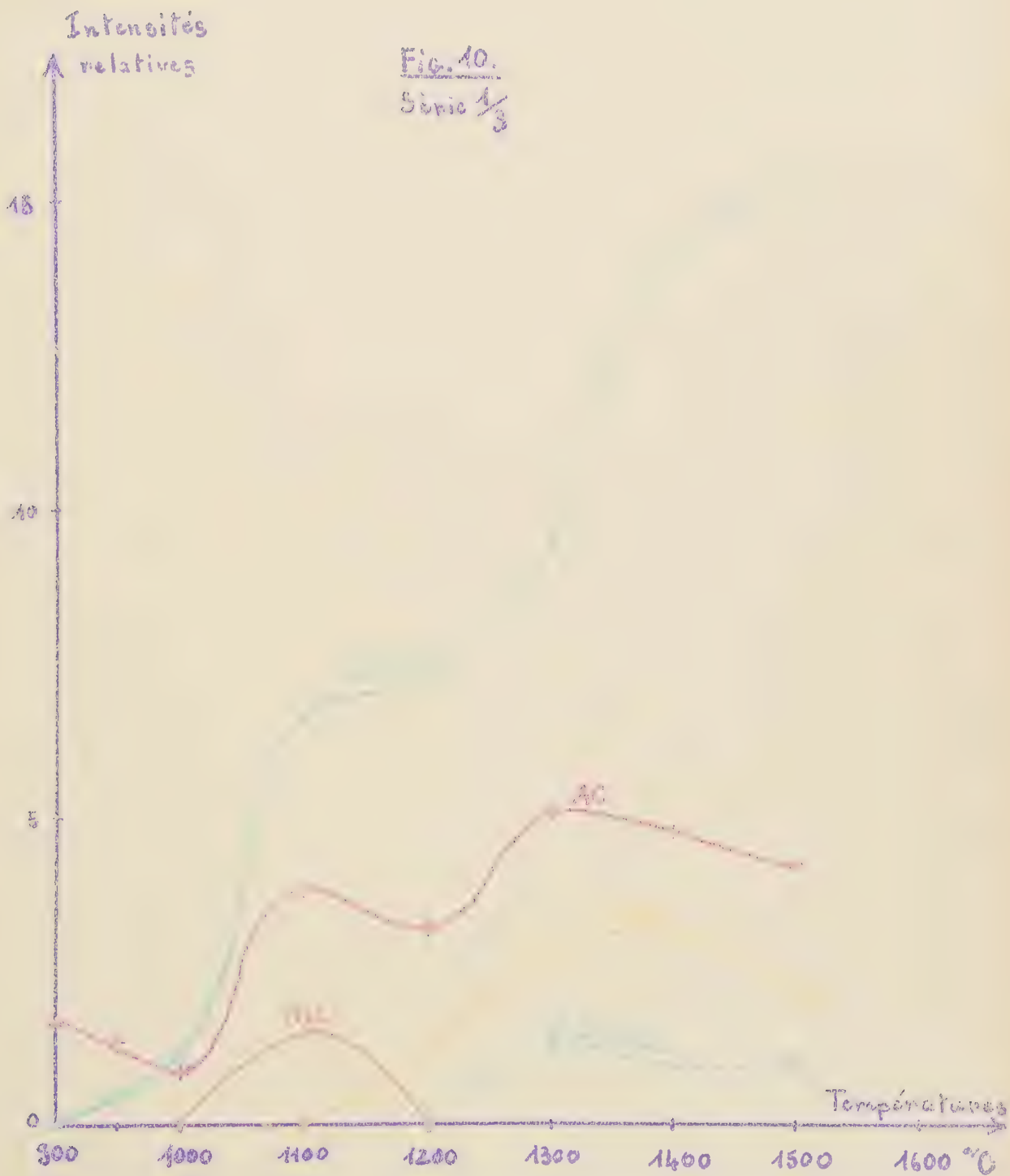
T° C	AC ₂ (2,77 Å)	AC ₃ (4,08 Å)	AC ₄ (5,35 Å)	AC ₅ (6,60 Å)	AC ₆ (7,85 Å)	AC ₇ (9,10 Å)
900	0,77	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
950	1,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1000	3,22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1100	2,62	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1200	1,42	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1300	0,77	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1400	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

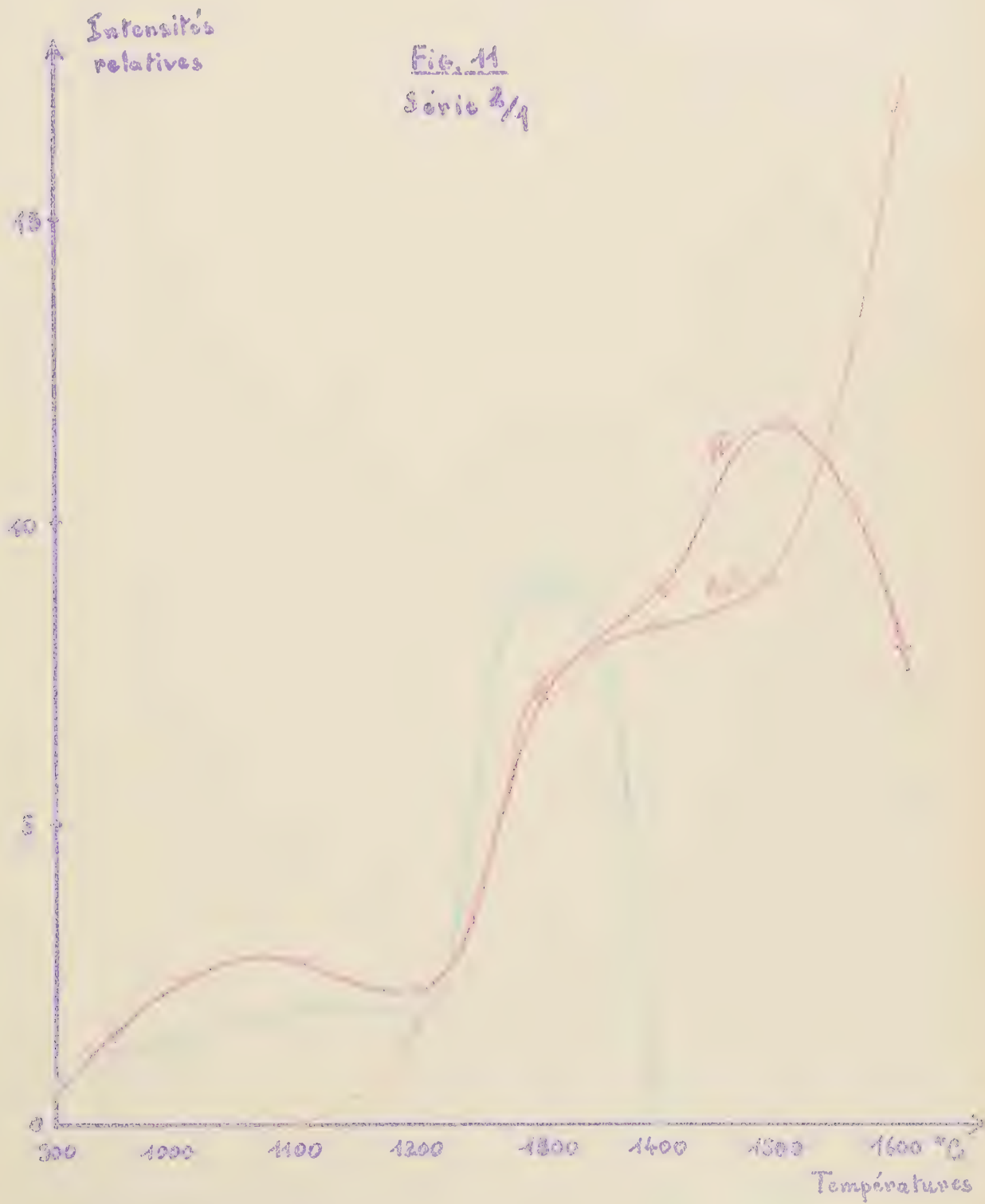
100% - Série 1/2 :

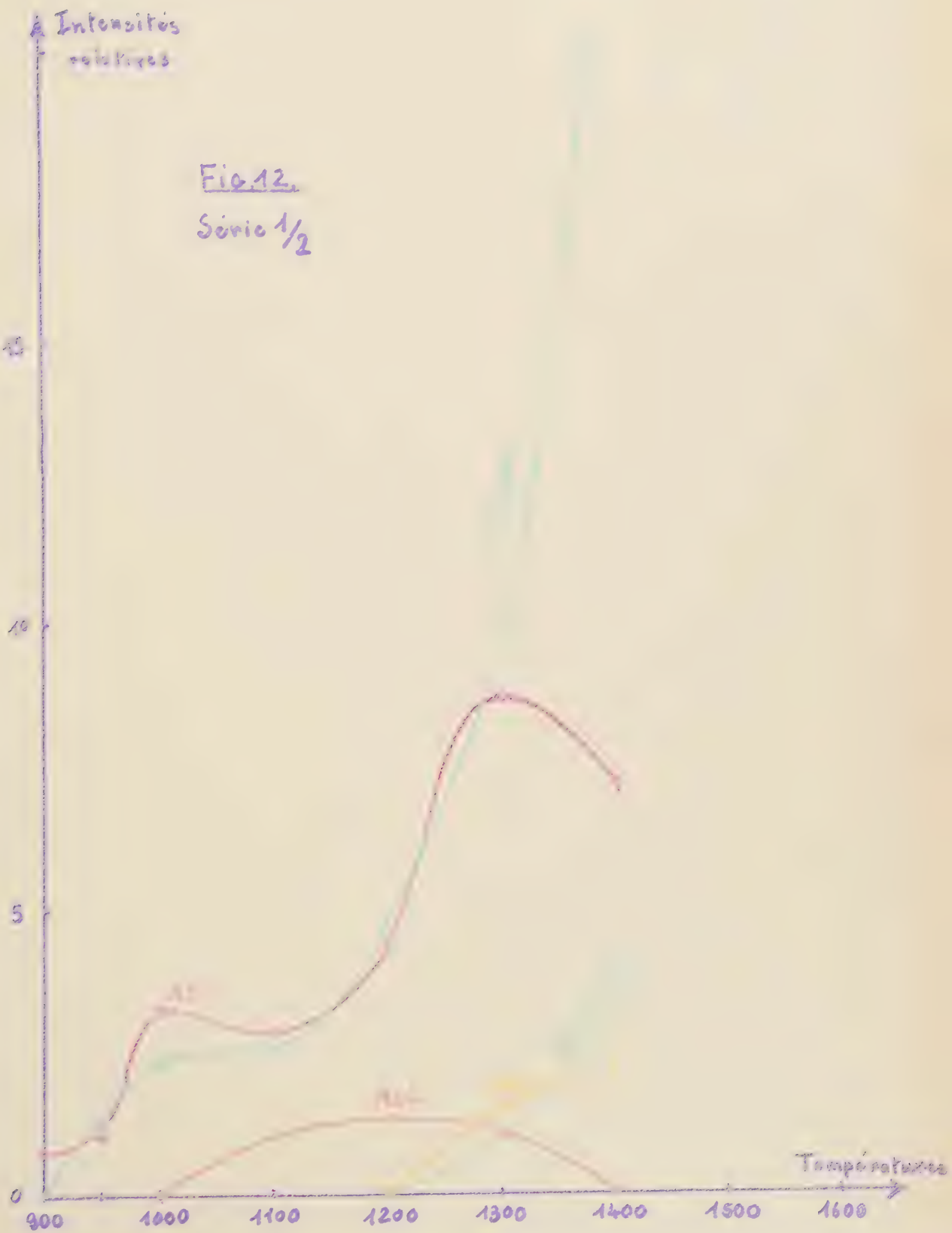
T° C	AC ₂ (2,77 Å)	AC ₃ (4,08 Å)	AC ₄ (5,35 Å)	AC ₅ (6,60 Å)	AC ₆ (7,85 Å)	AC ₇ (9,10 Å)
150	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
200	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
250	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
300	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
350	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
400	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
450	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
500	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

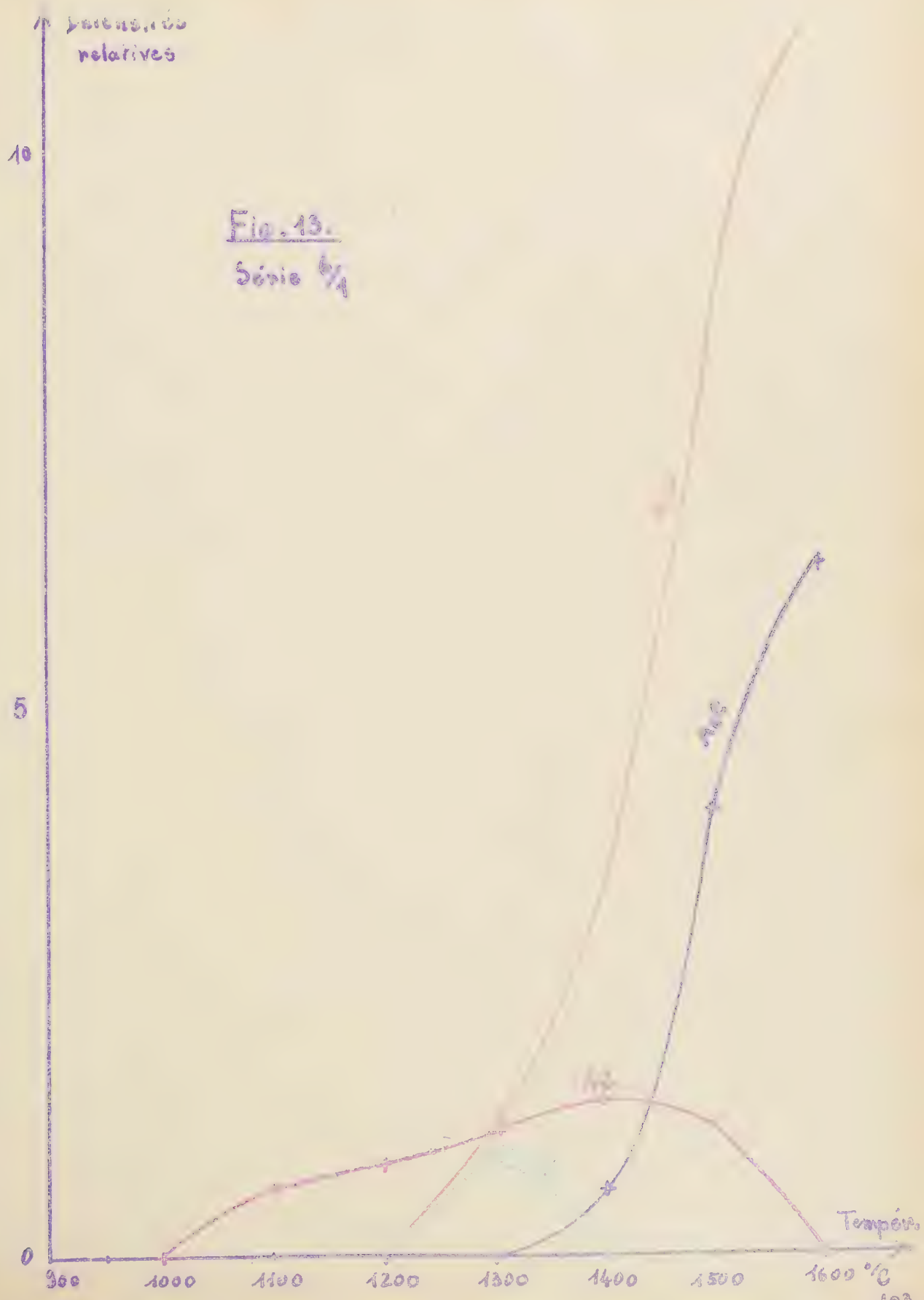












7°/ - Conclusion :

L'examen comparatif des graphiques tracés grâce à l'étude semi-quantitative des diagrammes et de ceux déduits de l'étude chimique de la réaction, (page 70) fait apparaître de grandes ressemblances. L'allure bizarre des courbes représentant l'évolution globale de la réaction est expliquée par l'apparition et la disparition brusque de certains composés (A_2C , A_3C par exemple). De plus, si l'on fait la somme, pour chaque température, des intensités relatives des différents aluminates, on obtient, pour chaque série, une courbe analogue à celles que nous a permis de tracer l'étude chimique de la réaction.

— TROISIEME PARTIE —

=====

INTERPRETATION DES RESULTATS .

Après l'exposé des études chimique et radiographique de la réaction à l'état solide entre l'alumine et la chaux, rassemblons sous forme de tableaux les résultats obtenus pour chacune des séries d'essais effectués. Il sera plus facile ensuite de donner une interprétation du phénomène de combinaison des oxydes.

I°/ - Série de l'aluminate monocalcique AC :

Tempér. de cuisson	Alumine	Chaux	Aluminates
900° C	59 %	33 %	(AC) 8 % environ
950	56	30	(AC + A_3C_5 ort.) 14 % env.
1000	55	30	(AC + A_3C_5 ort.) 15 % env.
1100	45	20	(AC + A_3C_5 ort + A_2C) 35 %
1200	43	17,5	(AC + A_3C_5 ort + A_2C + AC_3) 39,5 %
1300	13,3	4,8	(AC + A_3C_5 ort + A_2C) 81,9 %
1400	2,3	1,7	(AC) 96,0 %
1500	1,9	0,0	(AC) 98,1 %

2°/ Série du trialuminate pentacalcique A_3C_5 :

Tempér. de cuisson	Alumine	Chaux	Aluminates
900° C	44 %	43 %	(AC) 13 % environ
950	43	39	(AC + A_3C_5 ort.) 12 % environ
1000	42	35	(AC + A_3C_5 ort.) 19 % environ
1100	35	33	(AC + A_3C_5 ort.) 35 %
1200	29	26	(AC + A_3C_5 ort + A_2C) 45 %
1300	20	17,5	(AC + A_3C_5 ort + A_3C_5 cub) 62,5 %
1400	0,9	4,0	(A_3C_5 ort + A_3C_5 cub + AC_3) 95,1 %
1500	1,0	2 0	(A_3C_5 ort + A_3C_5 cub) 97,0 %

3°/ - Série de l'aluminate tricalcique AC_3 :

Tempér. de cuisson	Alumine	Chaux	Aluminates
900°C	30 %	56 %	(AC) 14 % environ
950	29	55	(AC + A_3C_5 ort.) 16 % environ
1000	28	53	(AC + A_3C_5 ort.) 19 % environ
1100	19	52	(AC + A_3C_5 ort + A_2C + AC_3) 29 %
1200	7,5	31	(AC + A_3C_5 ort + AC_3) 61,5 %
1300	4,3	18,0	(AC + A_3C_5 ort + AC_3 + A_3C_5 cub) 77,5%
1400	0,0	17,0	(AC + A_3C_5 ort + AC_3 + A_3C_5 cub) 83,0%
1500	0,0	23,0	(AC + A_3C_5 ort + AC_3 + A_3C_5 cub) 77,0%

4°/ Série du dialuminate monocalcique A_2C :

Tempér. de cuisson	Alumine	Chaux	Aluminates
900°C	71 %	18,8 %	(AC) 11 % environ
950	69	15,0	(AC + A_3C_5 ort.) 16 % environ
1000	66	12,3	(AC + A_3C_5 ort.) 22,7 %
1100	65	9,3	(AC + A_3C_5 ort.) 25,7 %
1200	62	5,6	(AC + A_3C_5 ort + A_2C) 32,4 %
1300	56	3,5	(AC + A_3C_5 ort + A_2C) 40,5 %
1400	25	0,0	(AC + A_2C) 75 %
1500	24	0,0	(AC + A_2C) 76 %
1600	14	0,0	(AC + A_2C) 86 %

5°/ - Série de l'aluminate dicalcique AC_2 :

Tempér.de cuisson	Alumine	Chaux	Aluminates
900°C	43 %	44 %	(AC) 13 % environ
950	38	43	(AC + A_3C_5 ort) 19 % environ
1000	33	39	(AC + A_3C_5 ort) 28 %
1100	27	33	(AC + A_3C_5 ort + A_2C) 40 %
1200	18,0	22	(AC + A_3C_5 ort + A_2C) 60 %
1300	3,2	12,5	(AC + A_3C_5 ort + A_2C + A_3C_5 cub + AC_3) 84,3 %
1400	4,9	12,1	(A_3C_5 ort + A_3C_5 cub + AC_3) 83 %

6°/ - Série de l'hexaluminate monocalcique A_6C :

Tempér.de cuisson	Alumine	Chaux	Aluminates
900°C	87 %	5,1 %	
950	87	4,8	
1000	86	1,5	
1100	85	0,96	(AC) 14,1 % environ
1200	83	0,00	(AC) 17 % environ
1300	81	0,00	(AC + A_3C_5 + A_2C) 19 % environ
1400	69	0,00	(AC + A_2C + A_6C) 31 %
1500	64	0,00	(AC + A_2C + A_6C) 36 %
1600	68	0,00	(A_2C + A_6C) 32 %

Dans cette série, il persiste une obscurité sur le débit de la réaction, c'est-à-dire pour 900 - 950 - 1000°C. En effet, les dosages indiquent l'existence d'une combinaison, alors que l'étude radiographique ne caractérise aucun composé. On peut conclure seulement en disant que, si un composé s'est formé, c'est obligatoirement AC. Il n'est pas en proportions assez grandes pour pouvoir être décelé aux Rayons X. Les teneurs données par l'étude chimique sont, en effet, entachées d'une grosse erreur et, probablement, beaucoup trop fortes.

Nous n'avons identifié l'aluminate dicalcique AC_2 dans aucun de nos essais. Son existence est cependant possible dans les résidus de réduction de la chaux par l'aluminium. Néanmoins, les auteurs qui ont étudié cette réaction (43) ont, à notre avis, conclu un peu hâtivement sur la présence de ce composé. Ils ont, en effet, tenu compte seulement du diagramme de l'alumine α sans penser aux aluminés de transition alors qu'ils opéraient à 1150°C. Les raies attribuées à l'aluminate dicalcique: 2,85 Å, 2,55 Å, 2,50 Å, peuvent appartenir, aussi bien à l'alumine β (2,85 Å - 2,52 Å), à l'alumine γ (2,56 Å) et même à l'alumine α (2,54 Å) pour ne parler que de ces variétés. Il nous semble donc que l'on peut douter de l'existence du composé dicalcique, d'autant plus que nos échantillons de la série 1/2 ne présentent aucune raie nouvelle.

Les résultats obtenus dans les deux premières parties de notre mémoire, et condensés dans les pages précédentes, nous permettent de donner une explication du phénomène de formation des composés alumine-chaux par réaction de ces solides entre eux.

Rappelons d'abord quelques généralités sur les réactions à l'état solide.

Les réactions chimiques qui mettent en jeu exclusivement des corps liquides ou gazeux, dépendent d'un certain

nombre de variables qui sont connues de longue date : facteurs chimiques qui définissent la composition des systèmes à l'origine et facteurs physiques (température et pression).

Dans les réactions à l'état solide, certains des facteurs précédents interviennent au même titre que dans les réactions entre liquides et gaz, mais on doit prendre en considération des facteurs nouveaux (40). En premier lieu, l'état de division des éléments de la réaction et leur degré de dispersion dans le mélange initial, ensuite l'influence de l'état de cristallisation des éléments de la réaction, c'est-à-dire l'état de perfection du réseau cristallin. En effet, les cristaux imparfaits ont une aptitude réactionnelle plus grande. Enfin, les propriétés du réseau cristallin peuvent influencer de différentes manières le cours des réactions auxquelles ils participent.

La condition nécessaire pour que deux solides B et D réagissent entre eux sous la forme :



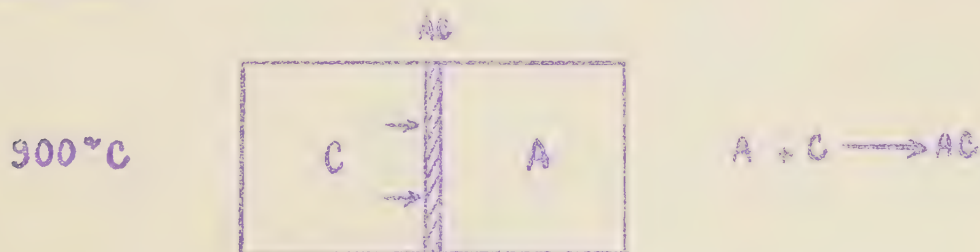
est que l'un d'entre eux au moins, B par exemple, diffuse à l'intérieur de l'autre. Il se forme alors une pellicule du composé BD à la surface du composé D. La réaction s'arrête si la diffusion de l'élément B n'est plus possible à travers la couche de BD. Elle continue dans le cas contraire. La couche du composé BD croît alors à l'interface BD/D si B diffuse seul. Si les deux éléments B et D diffusent à la fois, la réaction se produit dans toute l'épaisseur de BD.

La diffusion est donc un phénomène fondamental dans le mécanisme des réactions à l'état solide. Or, elle est liée intimement à la structure cristalline du composé dans lequel elle a lieu.

Un corps diffuse à travers un autre solide, s'il y a possibilité d'une migration d'atomes ou d'ions de ce corps dans le réseau cristallin du solide. Cette condition est satisfaite si le réseau fondamental contient des lacunes, certains noeuds de ce dernier étant vacants.

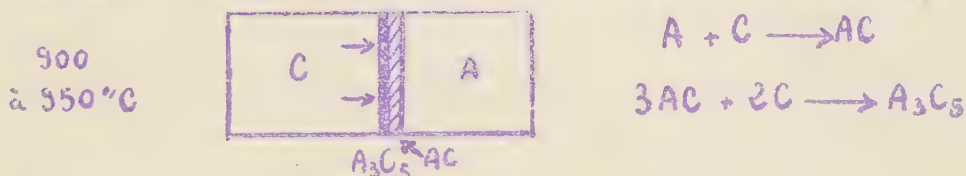
La migration des atomes ou des ions, dans un solide, est un phénomène de surface assez complexe. Sous l'effet d'une excitation quelconque (chauffage par exemple), les atomes se déplacent par bonds d'une position d'équilibre à une autre. Il existe donc, d'après cette théorie, un seuil d'excitation au delà duquel les ions deviennent mobiles. TALMAN (61) a étudié la mobilité de différentes substances en fonction de la température et a essayé de définir une "température caractéristique" ou "température de TALMAN" pour chaque solide. Si α représente le rapport de la température absolue T du solide considéré, à sa température absolue de fusion T_f , la mobilité superficielle du solide devient appréciable pour $\alpha = 0,3$, et le solide commence à diffuser pour $\alpha = 0,5$. Ainsi, en posant $0,5 = \frac{T^{\circ}K}{T_f^{\circ}K}$ on peut déterminer la température à partir de laquelle le solide étudié commence à réagir.

Revenons maintenant à notre étude de la réaction alumine-chaux. Considérons par exemple le mélange I/I. Nous avons d'une part, en contact, une particule d'alumine et une particule de chaux. A 900° il y a réaction, c'est-à-dire, diffusion de la chaux dans l'alumine, et il se forme le composé AC à l'interface:



- Entre 900 et 950°C on voit apparaître A_3C_5 et la quantité de AC augmente. Ceci ne peut s'expliquer que par la migration de la chaux à travers la couche de AC. Une partie de la chaux traverse cette couche : il se forme alors à nouveau AC à l'interface AC/A. Mais il y a aussi réaction entre C et AC et il se forme une couche de A_3C_5 à l'interface C/AC.

La formation du composé A_3C_5 plus riche en chaux que AC prouve donc que l'on a bien affaire à une migration d'atomes de chaux dans l'alumine puis dans AC, et non à une migration d'atomes d'alumine dans la chaux (On pourrait, en effet, expliquer la formation de AC de cette façon).

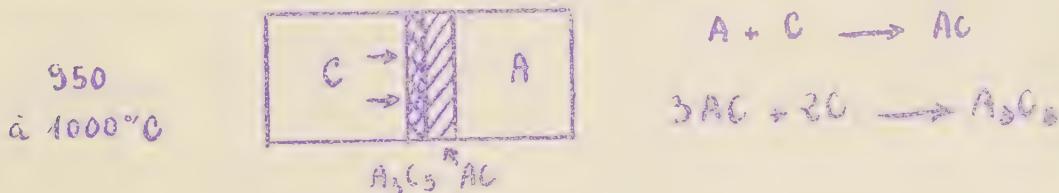


La température de début de réaction de la chaux, d'après nos essais est donc 900° environ. Or, la chaux fond à 2843° K et, d'après la règle de TAMMANN, on a :

$$0,5 = \frac{T^\circ K}{2843^\circ} \quad \text{et} \quad T^\circ K = 2843 \times 0,5 = 1420^\circ K \quad \text{ou} \quad 1147^\circ C$$

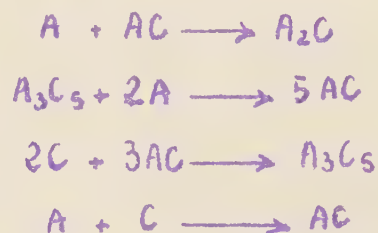
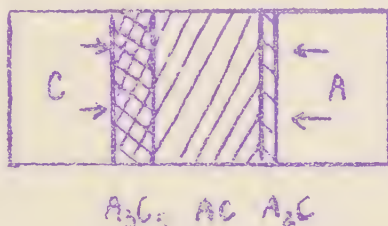
L'expérience, dans ce cas là, n'est pas en accord avec la théorie énoncée par TAMMANN (Il est curieux de remarquer que la même discordance se retrouve aussi dans le cas de la réaction chaux-silice étudiée par JANDER (62)).

- Entre 950 et 1000°C, aucune réaction nouvelle. Il y a seulement croissance des couches de A_3C_5 et de AC :



— Entre 1000 et 1100°C, on voit apparaître un nouveau composé, le dialuminate monocalcique A_2C . Pour expliquer ce phénomène, il faut faire appel à la migration de l'alumine à travers la couche de AC. Il se forme à l'interface AC/A une pellicule de A_2C plus riche en alumine. L'alumine traverse la couche de AC et à l'interface AC/ A_3C_5 il se forme AC. La chaux continuant à diffuser à travers A_3C_5 il y a aussi réaction avec AC et la teneur en A_3C_5 croît aussi.

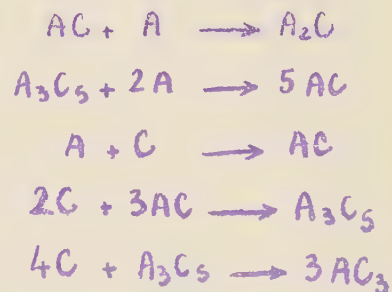
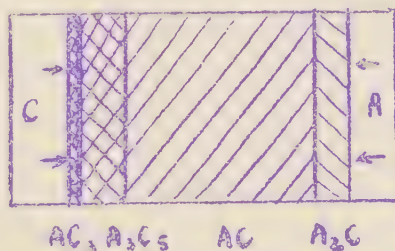
1000
à 1100°C



Si l'on applique la théorie de TALLARD à l'alumine, on trouve une "température caractéristique" de 800°C qui, elle non plus, ne correspond pas du tout à nos essais.

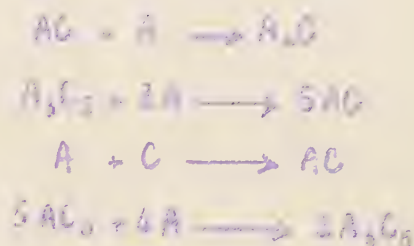
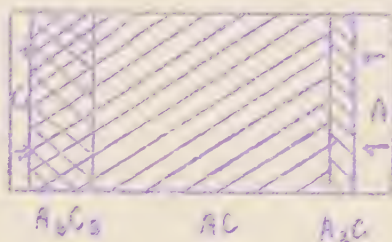
— Entre 1100 et 1200°C, on voit apparaître l'aluminate tricalcique AC_3 . Il se forme à l'interface C/ A_3C_5 grâce à la migration de C dans le réseau du trialuminate pentacalcique A_3C_5 . La migration de A continue.

1100
à 1200°C



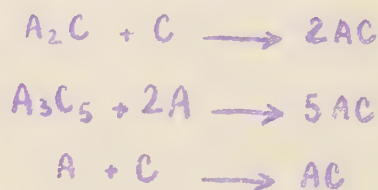
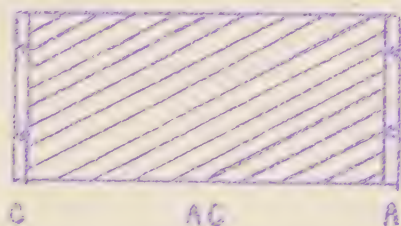
— Entre 1200 et 1300°C la teneur de A augmente, celle de A_3C_5 diminue, les atomes d'alumine ont atteint l'aluminat tricalcique qui réagit et disparaît à son tour en donnant A_3C_5 puis AC :

1200
à 1300°C



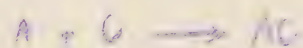
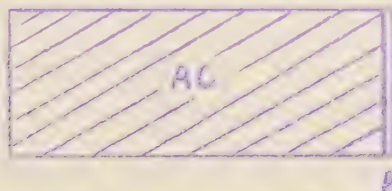
— Entre 1300 et 1400°C la migration de l'alumine a détruit A_3C_5 et AC_3 en donnant AC. La migration de la chaux a détruit A_2C avec formation de AC. Il reste un peu d'alumine en présence :

1300
à 1400°C



— Entre 1400 et 1500°C, la chaux restant réagit sur l'alumine et il se forme AC à nouveau. A 1500° il reste en présence un peu d'alumine. L'équilibre est atteint, le système est fondu.

1400
à 1500°C



Si l'on considère les autres séries, on observe la même évolution, à quelques détails près. Dans les séries $3/5$ et $1/3$, on voit apparaître l'aluminat tricalcique AC_3 dont la teneur augmente jusqu'à 1400°C. A partir de cette température, elle

alumine. Ceci est dû à une décomposition de cet aluminate à cette température suivant le schéma :



Ce phénomène a déjà été observé par DYCKERHOFF (39) et de KEYSER (44).

A la diffusion de la chaux et de l'alumine s'ajoute un autre fait : le frittage de la poudre. Il a lieu à partir de 1100°C environ. Il provoque la mise en contact de particules qui, jusqu'à présent étaient séparées, d'où réaction plus rapide suivant le processus décrit, mais avec un décalage dans l'échelle des températures. C'est ce qui explique, dans la série I/I par exemple, l'augmentation continue du composé AC alors que, d'après le schéma de réaction que nous avons décrit plus haut, entre 1100 et 1200°C la teneur en AC devrait diminuer.

D'après l'étude des courbes obtenues par l'étude soignée quantitative des séries 3/5 , 1/3 et 1/2, il semble difficile d'admettre que l'apparition du trialuminate pentacalcique cubique soit due à une transformation du composé orthorombique. En effet, les teneurs de ces deux composés croissent simultanément, dans ces trois séries. Or, si la forme orthorombique se transformait en forme cubique, la teneur de la première diminuerait. Ce phénomène prouve donc que le composé cubique ne répond pas à la formule A_3C_5 mais probablement à la suivante A_7C_{12} plus riche en chaux. On peut voir alors dans cette forme cubique un composé intermédiaire entre A_3C_5 et AC_3 résultant de l'action de la chaux sur le trialuminate pentacalcique orthorombique.

Ces explications de la formation des aluminates de calcium à partir de chaux et d'alumine solides nous ont été

inspirées par l'interprétation donnée par JANDER (62) dans le cas des silicates de calcium. Si elles sont plausibles, elles ne confirment pas la règle de TAMMANN relative aux "températures caractéristiques". Cette règle paraît d'ailleurs sujette à caution car elle n'a aucune base théorique. Elle repose simplement sur des constatations expérimentales pour certaines réactions. L'auteur lui-même admet qu'elle se trouve souvent en défaut et qu'il faut regarder sa formule comme un guide plutôt que comme une loi (63).

CONCLUSION

Les principaux résultats de notre travail peuvent être ainsi résumés :

- 1°/ Après une importante recherche bibliographique sur les divers procédés de dosage de la chaux libre, nous avons étudié d'une façon toute particulière certains d'entre eux : méthodes par acidimétrie directe, au phénol, au glycol, par thermogravimétrie. Nous avons été amené à caractériser deux phénates distincts auxquels nous avons donné les formules : $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})$ et un composé de ce dernier $(\text{Ca OC}_6\text{H}_5)_2\text{CO}_3$. Nous avons ensuite mis au point le dosage thermogravimétrique par hydratation de la chaux libre, simple et rapide. Il peut rendre de grands services aux chimistes-fournisseurs pour le contrôle des chaux grasses. Nous avons aussi comparé les résultats donnés par ces différents modes d'analyse pour des chaux vives, des chaux éteintes et des surcuits, et nous avons discuté de leur efficacité.
- 2°/ Nos essais répétés sur des chaux cuites à des températures variant de 100 à 1600° nous ont permis d'estimer à 1100°C la température au dessus de laquelle la chaux cesse de se plus être réactive.
- 3°/ Nous avons montré, par l'étude radiographique, que cette perte de réactivité n'est pas due à un changement de structure cristalline de l'oxyde de calcium.

4°/ Nous avons établi que la réaction entre l'alumine Al_2O_3 et la chaux CaO dans l'intervalle de température $900 - 1600^\circ C$, permet d'obtenir tous les aluminates de calcium signalés dans la littérature, sauf le composé dicalcique $Al_2O_3 \cdot 2 CaO$ dont l'existence est discutée. Jusqu'à ce jour les études faites dans cette direction qui avaient attiré l'attention surtout des chercheurs belges et japonais, avaient porté seulement sur les mélanges d'alumine et de carbonate de calcium ou de chaux hydratée dans les proportions correspondant aux seuls aluminates monocalciques et tricalciques. Le mélange $3/5$ avait fait l'objet de recherches beaucoup moins poussées. De plus, les auteurs ne dépassaient pas la température de $1300^\circ C$.

5°/ Nous avons pu déterminer la température de fusion de formation de l'aluminate monocalcique $Al_2O_3 \cdot CaO$, soit $1700^\circ C$, dans tous les échantillons. Au-dessous de cette température, la chaux fixe lentement le gaz carbonique de l'air ambiant et ne peut pas réagir avec l'oxyde d'aluminium. A $850^\circ C$ apparaît le trialuminate pentacalcique $3 Al_2O_3 \cdot 5 CaO$ orthorhombique. Les autres composés $2 Al_2O_3 \cdot CaO - Al_2O_3 \cdot 3 CaO$ et $3 Al_2O_3 \cdot CaO$ apparaissent à des températures qui varient légèrement suivant les concentrations des échantillons. L'hexaluminate apparaît seulement dans les mélanges très riches en alumine (plus de 80 %). Ceci est en accord avec les essais de FILONETTO qui a toujours obtenu par fusion un mélange de $2 Al_2O_3 \cdot CaO$ et de $5 Al_2O_3 \cdot CaO$ pour des concentrations en alumine allant de 75 à 94 %. Pour des teneurs plus faibles il obtient seulement $2 Al_2O_3 \cdot CaO$. Mais il n'avait fait aucun essai avec les oxydes à l'état solide.

6°/ L'étude semi-quantitative des différents aluminates formés au cours de la réaction, prouve que les composés

deux formes cristallines d'un même aluminat A_7C_{12} . Cette formule peut être attribuée au composé orthorhombique. Au second (cubique) nous attribuerons avec THIRYALLON et LEYMAR (57) une formule différente (quelque chose de voisin au point de vue concentration : A_7C_{12}).

7°/ Une explication du processus de formation des aluminates de calcium est proposée dans la dernière partie de cet exposé. Elle fait appel, tout d'abord, au phénomène de diffusion de la chaux dans l'alumine, puis au phénomène de diffusion de l'alumine dans les composés formés. La décomposition de certains composés et le frittage de la poudre interviennent également. La règle de la "température eutectique" de TAMMANN, assez discutée d'ailleurs, n'est pas vérifiée par nos essais. Ce fait rejoint les conclusions de JANDON relatives aux silicates de calcium.

Malgré les nombreux éclaircissements apportés sur les différents aluminates et sur le mécanisme de la réaction à l'état solide entre la chaux et l'alumine, notre mémoire ne prétend pas épuiser le sujet qui est très vaste et très complexe. Il constitue plutôt une base de départ pour d'autres recherches. Nous avons, en particulier, volontairement laissé de côté, car ceci nous aurait amené trop loin, l'étude de l'influence des traitements gazeux préliminaires sur le cours de la réaction, comme ceci a été fait par HEDVALL J.A. pour la réaction chaux-silice.

Les réactions de combinaisons à l'état solide constituent, à l'heure actuelle, un domaine très vaste mais très complexe car il n'existe encore aucune théorie générale d'explication de leur mécanisme. Le travail que nous avons exposé avait pour but d'apporter notre modeste contribution aux recherches en cours.

— BIBLIOGRAPHIE —

- (1) - M.R. VERMA, V.M. BHACHAR, Miss K.J. THIRIATTIL, S.S. SHARMA - J. Sci. Industr. Res. 14 B -1955 - 192-193
- (2) - CARON et RAMLET - Analyse chimique quantitative - Vuibert Paris 1947 - 37-35.
- (3) - TREADWELL - Chimie analytique Dunod Paris 1912 -533
- (4) - A.F.N.O.R. - 15-301 Mars 1946.
- (5) - SEDYWICK - Rock Products 1930 - 33 N° II - 81.
- (6) - MAURITIE - Analyse des Matières minérales - Dunod Paris 1954.
- (7) - P. Remy-Genette , A. SANDZ - Bull.Soc.Chim. 1946 - 5ème série 13 - 151-157.
- (8) - BAILAR J.C. - Ind.Eng.Chem. 1826 - 18 - 389.
- (9) - CLARK O. , SPRAGUE H.S. - Anal.Chem.1952 - 24 N° 4 688-701.
- (10) - P. Remy-Genette - Bull.Soc.Chim.1938 - 5 - 666-675.
- (10')- DUFAU - C.R. Acad.Sci. 1900 - 131-541.
- (11) - RAMLET A. - Thèse Montpellier 1947 - Contribution à l'étude des aluminates alcalino-terreux et à la production d'alumine. Masson & Cie Paris - 1948.
- (12) - LERSON W. et DOGUE R.H. - Ind. Eng.Chem.(Anal.Ed.)1930 2 N°3 - 296.
- (13) - BESSEY G.E. - Cement 1936 - 9 - N°8 - 163-168.
- (14) - SPOHN E. - Zement 1940 - 29 N° 17 - 205-207.
- (15) - RATHKE M.H. - Zement 1931 - 20 - 651.

- (16) - ASHKENASI S.A. - Cément 1932 - 5 N°2 - 63-66.
- (17) - RORDAM - Rock. Products 1937 - 40 - 8 - 72-74.
- (18) - VIGNAL et ANDRIEUX - Bull.Soc.Chim.1951 -I -2 - 124.
- (19) - MAC PHERSON et FORBICH L.R. - Ind.Eng.Chem.(Anal.Ed.)
1937 - 9 N° 10 - 451-453.
- (20) - KONARZENSKI J. et LUCKASZEWICZ W. - Zement 1932 -
21 N° 38 - 533-536.
- (21) - TANANALFF H.A. et KÜLBURG - Z. Analyt.Chem. 1932 -
28 N° 5 - 3 - 179-183.
- (22) - HARSCHNER W. - Zement 1932 - 21 N°34 - 489-490.
- (23) - PRESSLER E.E. , BRUNAUER S. et KANTRO D.L. - Anal.
Chem.1956 - 28 N°5 - 896-902.
- (24) - CLARK G. et SPRAGUE R.S. - Anal.Chem. 1952 - 24 N°4
688-701.
- (25) - BIFFEN , FRANCK M. - Anal.Chem.1956 - 28 N°7- 1133-1136
- (26) - ESENWEIN P. - Schweiz. Arch.Engw. Wiss.Techn.1956
22 N°2 - 39-40.
- (27) - TKATCHENKO H.S. , ROMACHICHENKO V.A. et PRONENKO H.I.
Zav.Lab.1939 - 8 N°9 - 997.
- (28) - STOGNII H.I. - Zav.Lab. 1940 - 9 N°3 - 362-363.
- (29) - P. FEMEL-GERMAINE, P. MAURET et B. AUBOUZE - Bull.Soc.
Chimique 1956 - 6 - 355-357.
- (30) - GAGE D.C. - Anal.Chem. 1956 - 28 N°11 - 1773-1774.
- (31) - PROSZT J. et GYORBITO K. - Anal.Chim.Acta - 1956 -
15 - N° 6 - 585-591.
- (32) - EBELMEN - Ann.Ch. et Phys. 1848 - 3ème série 22 - 227.

- (33) - SALETTE CLAIRE DEVILLE - Ann.Chim. et Phys. 1856- 3ème série
46 - 136 .
- (34) - LE CHATELIER - Thèse Paris 1887 - Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques.
- (35) - DUFAU - Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences -
1900 - 131 -641.
- (36) - SHEPHERD et RATTIN - Am. J. Of Science - XXVIII - 1909-
293-333.
- (37) - BÜSSELI et EITEL - Z. Kristal. 1936 - 95-175.
- (38) - JALLAUD et WESTGREN - Z. Anorg.-Chem. 1937 - 234
(I-)-I .
- (39) - DYCKERHOFF W. - Zement. 1925 - 14-4 - 60-62.
- (40) - TOKUO YAMADA et YUZO NAKANISHI - J. Soc. Chem. Japan.
1944 - 47 - 491-493.
- (41) - JULIAN R. GOLDS BITH - J. Geol. 1948 - 56 - 20-21.
- (42) - FILOMENKO I. E. - Doklady Akad. Nauk, S. S. S. R. 1949 -
64-529-532.
- (43) - DECROLY C. , VAN IFFE et RUQUOY A. - Ind. Chim. Belge
1952 - 17 - 129-133.
- (44) - de KEYSER J. L. - Bull. Soc. Chim. Belges- 1951 - 60-
516-541.
- (45) - GUINIER J. - Théorie et Technique de la Radiocristallographie - (2ème Edition) Dunod Paris 1956.
- (46) - X - RAY Powder Diffraction Data, Cards - American
Society for Testing Materials - 1913, Race Street
Philadelphia 3. Pa. - 1957.
- (47) - PASCAL et BAUD - Traité de Chimie Générale - Lhsen &
Cie - Paris 1934 - 47.
- (48) - THIBON H. , CHARRIER J. et TERTIAN J. - Bull. Soc. Chim.
1951 - 5-6. - 384-392.
- (49) - TERTIAN et PAPET - C. R. Acad. Sci. 1953 - 236 - 1955
- 135 -

- (50) - PAPEE, TERTIAN - C.R. Acad. Sci. - 1953 - 236 - 1668.
- (51) - TERTIAN, PAPEE et CHARRIER - C.R. Acad. Sci. 1954 - 238-98.
- (52) - PAPEE, TERTIAN - Bull. Soc. Chim. 1955 - 7-8 - 983.
- (53) - TERTIAN, PAPEE - C.R. Acad. Sci. 1955 - 241 - 22.
- (54) - ARUJA E. - Acta Crystallographica - 1957 - 10 N° 4 - 337-339.
- (55) - de KEYSER J.L. - Bull. Soc. Chim. Belges - 1955 - 64 - 7-8 395-408.
- (56) - BROWNHILLER et BOGUE - Am. J. Sci. 1932 - 23 303.
- (57) - THORVALDSON, SNYDER - Can. J. Res. 1941 - 10 B - 109-115.
- (58) - GORIA C. et BURDESE A. - Ric. Sci. Ital. - 1951 - 21 N° 9 1613-1622.
- (59) - PIDGEON et Mc CATTY - U.S.P.N. 1949 - 2 - 464-757.
- (60) - BENARD J. - Bull. Soc. Chim. 1946 - 13 - 9-10. 511-521.
- (61) - TALLMAN - Z. Anorg. Chem. 1925 - 21 - 149.
- (62) - JANDER et HOFFMANN - Z. Anorg. Chem. 1934 - 211-218.
- (63) - GARNER W.E. - Chemistry of the solid state. Butterworths Scientific Publications London 1955.
-

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	I
<u>PREMIERE PARTIE :</u>	
ETUDE CHIMIQUE	5
<u>Chapitre I :</u> ETUDE ANALYTIQUE PRELIMINAIRE	7
I - Etude analytique de la chaux libre.....	7
II - Etude analytique de l'alumine libre.....	55
III - Essais de dosage des oxydes combinés.....	59
<u>Chapitre II :</u> ETUDE CHIMIQUE DE LA REACTION A	
L'ETAT SOLIDE ENTRE L'ALUMINE ET LA CHAUX.	61
<u>Chapitre III :</u> CONCLUSION	71
<u>DEUXIEME PARTIE :</u>	
ETUDE PAR DIFFRACTION AUX RAYONS X DE LA REACTION	
A L'ETAT SOLIDE ENTRE LA CHAUX ET L'ALUMINE.....	73
<u>Chapitre I :</u> L'APPAREIL A RAYONS X	75
<u>Chapitre II :</u> ETUDE DE LA CHAUX AUX RAYONS X	78
<u>Chapitre III :</u> ETUDE DE L'ALUMINE AUX RAYONS X ...	80
<u>Chapitre IV :</u> ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES ALUMINATES	
AUX RAYONS X	84

<u>Chapitre V</u> :	ETUDE A L'AIDE DES RAYONS X	
	DE LA REACTION A L'ETAT SOLIDE ENTRE	
	L'ALUMINE ET LA CHAUX	90
	I - Etude qualitative.....	90
	II - Etude semi-quantitative.....	94
 <u>TROISIEME PARTIE :</u>		
	INTERPRETATION DES RESULTATS	105
	CONCLUSION	118
	BIBLIOGRAPHIE	122

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

LA FILTRATION

Vu et Approuvé
Clermont-Ferrand, le Février 1958
Le Doyen de la Faculté des Sciences

DELANGE

Vu et Permis d'Imprimer
Le Recteur de l'Académie de Clermont-Ferrand

LOUIS

